

Triplett-Solvatationsdynamik als Methode zur Untersuchung der molekularen Dynamik von Flüssigkeiten unter räumlicher Einschränkung

Triplet state solvation dynamics as a method for the investigation of molecular dynamics
of liquids in confinement

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von M.Sc. Vincenzo Talluto aus Frankfurt am Main

Februar 2016 – Darmstadt – D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Angewandte Physik
Laser und Quantenoptik

Triplett-Solvatationsdynamik als Methode zur Untersuchung der molekularen Dynamik von Flüssigkeiten unter räumlicher Einschränkung

Triplet state solvation dynamics as a method for the investigation of molecular dynamics of liquids in confinement

Genehmigte Dissertation von M.Sc. Vincenzo Talluto aus Frankfurt am Main

Referent: Prof. Dr. Thomas Walther

Korreferent: Priv. Doz. Dr. Thomas Blochowicz

Tag der Einreichung: 19.01.2016

Tag der Prüfung: 10.02.2016

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

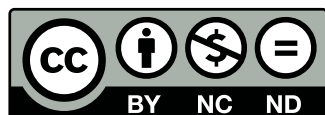
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-53123

URL: tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/5312

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt

tuprints.ulb.tu-darmstadt.de

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland

creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/

Institut für Angewandte Physik
Technische Universität Darmstadt



Triplett-Solvatationsdynamik als Methode zur Untersuchung der molekularen Dynamik von Flüssigkeiten unter räumlicher Einschränkung

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

von
M.Sc. Vincenzo Talluto
aus Frankfurt am Main

Darmstadt 2016
D 17

Kurzzusammenfassung

Die molekulare Dynamik von Flüssigkeiten zeigt unter räumlicher Einschränkung ein stark verändertes Verhalten im Vergleich zur Dynamik im freien Volumen (Bulk). Dabei kann durch Grenzflächen-, Dichte- und Längenskaleneffekte die Dynamik je nach Medium sowohl beschleunigt als auch verlangsamt werden. Ein besseres Verständnis des komplexen Zusammenspiels aller Effekte ist insbesondere für die Biowissenschaften von großem Interesse, da in biologischen Systemen Flüssigkeiten häufig an mikroskopische Strukturen gebunden sind. Die Triplett-Solvatationsdynamik ist im Gegensatz zu den meisten anderen Messmethoden aus dem Gebiet der weichen Materie in der Lage, die Dynamik von Flüssigkeiten ortsselektiv zu messen. Hierzu wird einer Probe ein Farbstoff hinzugefügt, welcher durch einen kurzen UV-Laserpuls angeregt werden kann. Durch die dynamischen Relaxationsprozesse in der Probe wird seine Emissionswellenlänge zeitabhängig und kann über zeitaufgelöste, optische Spektroskopie mit den dynamischen Prozessen in der Flüssigkeit verknüpft werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Messanlage zur Untersuchung von Flüssigkeiten mittels Triplett-Solvatationsdynamik aufgebaut. Zunächst wurde das Experiment mit einem kommerziell erhältlichen Lasersystem bei 355 nm realisiert und die Ergebnisse mit bereits vorhandenen Messergebnissen anderer Arbeitsgruppen verglichen. Nach der Erprobungsphase wurde mit der Entwicklung eines alternativen Lasersystems zur Anregung der Farbstoffmoleküle begonnen. Es basiert auf einem regenerativen Titan:Saphir-Verstärker. Dieser erzeugt aus der kontinuierlichen Strahlung von zwei Diodenlasern bei 940 nm und 960 nm simultane Pulse mit bis zu 1,5 mJ bzw. 3 mJ Energie und einer Pulsdauer von ca. 6,4 ns. Durch die gleichzeitige Verstärkung beider Wellenlängen betragen die Schwankungen des zeitlichen Abstandes der beiden Pulse weniger als 300 ps. Nach einer nichtlinearen Frequenzkonversion stehen bis zu 1 mJ bei 320 nm zur Verfügung.

Mit dem erweiterten System wurde erstmals versucht, die Besetzungseffizienz des langlebigen Triplett-Zustandes im Farbstoff zu erhöhen und den erfassbaren Dynamikbereich zu erweitern. Hierzu soll der Farbstoff mit dem UV-Puls bei 320 nm angeregt und mit dem gleichzeitig eingestrahlten IR-Puls bei 940 nm zum Übergang in den Triplett-Zustand stimuliert werden. Aufgrund der begrenzten Pulsenergie des Verstärkers konnte jedoch kein signifikanter Effekt durch die beiden Laserpulse beobachtet werden. Daher wurden die Untersuchungen mit einem Lasersystem bei 1064 nm und bis zu 20 mJ Pulsenergie wiederholt. Allerdings war es hiermit nur möglich, die im langlebigen Triplett-System gespeicherte Besetzung zurück in das obere Anregungsniveau zu transferieren, wo sie unter Aussendung von Fluoreszenzlicht zerfällt.

Abstract

Liquids exhibit a strong change in their molecular dynamics with respect to their bulk behaviour when they are subject to spacial confinement. The dynamics within the liquid are modified by surface, density and finite-size effects and can be either accelerated or decelerated. A better understanding of the complex interplay of all these effects is of great interest for life-sciences because liquids in biological systems are often confined by microscopic structures. In contrast to the standard methods of soft-matter physics, the method of triplet-state solvation dynamics is capable of measuring the molecular dynamics in liquids with a high spacial resolution. A dye is added to the system in question, which can be excited by a UV laser pulse. In reaction to the dynamical relaxation process in the solvent, the emission wavelength of the dye exhibits a time-dependent shift, which can be connected with the molecular dynamics of the solvent by time-resolved optical spectroscopy.

In the present thesis a new experiment has been set up for the investigation of the dynamics of liquids by triplet-state solvation dynamics. In the first development step a commercially available laser system operating at 355 nm was employed. The experimental results from the testing phase were compared to the results from other research groups. The successful tests marked the beginning of the development of an alternative laser system for the excitation of the dye molecules based on a regenerative titanium:sapphire amplifier. This system uses two continuous wave diode lasers at 940 nm and 960 nm as seed and produces synchronized pulses at both wavelengths with 1.5 mJ and 3 mJ of pulse energy respectively. The simultaneous amplification of both wavelengths guarantees a timing-jitter of less than 300 ps between the 6.4 ns long pulses. After non-linear frequency conversion, up to 1 mJ at 320 nm are available for the experiment.

The new laser system was used to excite the dye with the 320 nm pulse, while stimulating the transition to the triplet-state with the 940 nm pulse. This constitutes the first attempt to extend the observable dynamic time window of this method by stimulated emission pumping. Because of the limited output energy of the amplifier, no significant effect could be observed. The experiments were repeated with a laser system operating at 1064 nm and up to 20 mJ pulse energy. However, it was only possible to transfer the population stored in the long lived triplet-state back into the first excited state, where it decays by fluorescence emission.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Molekulare Dynamik von Flüssigkeiten	5
2.1	Der dynamische Glasübergang	6
2.2	Unterkühlte Flüssigkeiten unter räumlicher Einschränkung	9
2.3	Dielektrische Spektroskopie	11
2.4	Relaxationsprozesse	14
3	Triplett-Solvatationsdynamik	19
3.1	Messprinzip	19
3.2	Farbstoffanregung	23
3.3	Verhältnis von Solvation zur Dielektrik	26
3.4	Einfacher Messaufbau	29
3.5	Alternative Farbstoffanregung	30
4	Regenerativer Titan:Saphir-Verstärker	33
4.1	Titan:Saphir als Lasermedium	35
4.1.1	Seed-ECDL und Seed-Einkopplung	36
4.1.2	Verstärkerresonator	38
4.1.3	Pumplaser	41
4.1.4	Frequenzkonversion zu 320 nm	42
4.2	Experimentelle Ergebnisse	42
4.2.1	Seed-ECDL	42
4.2.2	Regenerativer Verstärker	44
4.2.3	Frequenzverdreifachung	50
5	Charakterisierung der Farbstoffe	53
5.1	Absorptionsspektren	53
5.2	Emissionsspektren	55
6	Untersuchung der Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten	59
6.1	2-Methyltetrahydrofuran	59
6.2	1,2-Propylenglycol + D ₂ O	63

7	Vergleich von Einzel- und Zwei-Photonen Anregung	67
7.1	320 nm + 940 nm	67
7.2	320 nm + 1064 nm	69
8	Zusammenfassung und Ausblick	73
I	Anhang	77
A	Justage des regenerativen Verstärkers	79
	Literaturverzeichnis	83
	Publikationen	93
	Liste der betreuten Arbeiten	95
	Lebenslauf	97
	Danksagung	99

Kapitel 1

Einleitung

Wasser ist einer der wesentlichen Bausteine für Leben wie wir es kennen. Es macht den Großteil lebender Organismen aus und bildet die Grundlage des Nährstofftransports im Blutkreislauf und innerhalb der biologischen Zellen. Deren Funktion hängt vom überaus komplexen Wechselspiel einer Vielzahl verschiedener Proteine ab, welche wiederum von Wasser umgeben sind. Für ein besseres Verständnis der Prozesse innerhalb der Zelle muss auch das Verhalten des Wassers berücksichtigt werden, da das sogenannte Hydratwasser einen entscheidenden Einfluss auf die physiologischen Eigenschaften der Proteine hat [1, 2]. Allgemein weisen wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeiten in der Nähe innerer Grenzflächen starke Veränderungen bezüglich ihrer molekular-dynamischen und strukturellen Eigenschaften (z.B. Kristallisationsneigung) auf. Dies ist neben der Biologie auch für die Geophysik [3] und technologische Bereiche wie Nanofluidik [4] oder auch die Lebensmitteltechnologie [5] von hoher Relevanz.

Während die Dichteanomalie von Wasser in der Nähe des Gefrierpunkts bereits seit mehr als 300 Jahren bekannt ist [6], sind die Phänomene unterhalb des Gefrierpunkts erst im letzten Jahrhundert untersucht worden [7, 8]. Die Untersuchung von flüssigem, unterkühltem Wasser ist jedoch nur bis zu einer Temperatur von $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. 235 K möglich, da unterhalb dieser sogenannten homogenen Nukleationstemperatur eine Kristallisation für reines Bulkwasser nicht mehr verhindert werden kann. Unterhalb von 150 K konnten zwei amorphe Eisphasen unterschiedlicher Dichte (low density amorphous, LDA bzw. high density amorphous, HDA) experimentell identifiziert werden. Zwischen diesen beiden Phasen kann ein sehr scharfer Übergang mit einer Volumenänderung von ca. 20 % beobachtet werden [9], was auf einen Phasenübergang erster Ordnung hindeutet. Ein Ansatz für die Erklärung der Dichteanomalie von Wasser ist die Annahme eines weiteren kritischen Punktes C' , an dem diese beiden amorphen Phasen ununterscheidbar werden [10]. Unterhalb des kritischen Punktes wird demnach die flüssige Phase in zwei Bereiche unterschiedlicher Dichte geteilt (low density liquid, LDL bzw. high density liquid, HDL). Flüssige und amorphe Phase sind ausgehend von C' durch die sog. Widom-Linie getrennt [11–13]. Jedoch befindet sich der kritische Punkt C' mit Koordinaten $T_{C'} \approx 220\text{ K}$ und $p_{C'} \approx 100\text{ MPa}$ in dem nicht zugänglichen Teil des Phasendiagramms von Wasser zwischen 235 K und 150 K , der auch als „no man's land“ bezeichnet wird [9]. Bei Anwesenheit innerer Grenzflächen hingegen ist dieser Temperaturbereich durchaus zugänglich [14, 15], weshalb die Untersuchung von Flüssigkeiten in eingeschränkten Geometrien Gegenstand aktueller Forschung ist. Daraus erhofft man sich unter anderem Informationen über reines Wasser im „no man's land“ zu gewinnen.

Eine einschränkende Geometrie (engl. Confinement) kann auf vielfältige Weise erzeugt werden. Grundsätzlich werden „harte“ und „weiche“ Einschränkungen unterschieden. Beispiele für harte Systeme sind Silikatsporen (MCM-41, SBA-15) [16, 17] mit Durchmessern von wenigen Nanometern und sehr schmaler Größenverteilung, poröse Gläser mit untereinander verbundenen Porensystemen (Vycor) [18, 19] sowie Zeolithe [20, 21] oder Kohlenstoff-Nanoröhrchen [22]. Weiche Systeme können als freistehende Polymerfilme oder durch den Einschluss in Mikroemulsionströpfchen realisiert werden. Bei letzteren wird z.B. eine hydrophile Flüssigkeit (Wasser, Alkohol) von einem Tensid umschlossen und in einer hydrophoben Matrix eingebettet. Über das Mischungsverhältnis der Komponenten lassen sich so Einschlüsse von einigen Å bis zu ≈ 10 nm erzeugen. Da auch im unterkühlten Zustand alle Komponenten der Mikroemulsion weiterhin mobil sind, müssen bei der Untersuchung der Dynamik im Inneren der Tröpfchen komponenten- oder ortsselektive Messmethoden angewendet werden [23–26].

Unter räumlicher Einschränkung wird die Dynamik sowie das Phasenverhalten von Flüssigkeiten durch Oberflächen-, Dichte-, und Finite-Size-Effekte modifiziert [21]. Das komplexe Zusammenspiel dieser Effekte erschwert die Untersuchung insbesondere unterkühlter Flüssigkeiten. Beispielsweise zeigt sich, dass allein das Vorzeichen der Änderung der Glasübergangstemperatur von der angewandten experimentellen Methode und den Details der Wechselwirkung zwischen Gastmolekülen und Grenzfläche des Wirtsmaterials abhängt [27]. Daher kann nur durch den Einsatz mehrerer Messmethoden und die Variation des Wirtsmaterials ein aussagekräftiges Bild der molekularen Dynamik gewonnen werden.

Vor diesem Hintergrund wurde die Forschergruppe *FOR1583* der Deutschen Forschungsgemeinschaft ins Leben gerufen. Thema der Forschergruppe ist die „Untersuchung von wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten bei Anwesenheit innerer Grenzflächen unterschiedlicher Hydroaffinität“. Durch den Zusammenschluss von Arbeitsgruppen aus Materialwissenschaften, Chemie, physikalischer Chemie, Festkörperphysik, angewandter Physik und theoretischer Physik stehen der Forschergruppe eine Vielzahl von Methoden zur Herstellung und Charakterisierung einschränkender Geometrien sowie zur Vermessung und Simulation der Dynamik von Flüssigkeiten in räumlicher Einschränkung zur Verfügung. Das im Rahmen dieser Arbeit realisierte Teilprojekt der Forschergruppe erweitert den umfangreichen Katalog von Messmethoden um die Triplet-Solvatationsdynamik, welche als ortsselektive Variante der bereits lange genutzten dielektrischen Spektroskopie verstanden werden kann [28].

Hierbei wird in der zu untersuchenden, flüssigen Probe ein Farbstoff gelöst, welcher optisch angeregt werden kann. Während der Farbstoff in der Probe gelöst wird, ordnen sich die Flüssigkeitsmoleküle aufgrund von Dipol-Dipol- oder van-der-Waals-Wechselwirkung um die einzelnen Farbstoffmoleküle an. Dieser Prozess wird Solvation genannt und läuft so lange, bis sich ein Gleichgewicht minimaler Energie ausgebildet hat. Die Reichweite dieser Wechselwirkung ist auf wenige Moleküllagen, die sogenannte Solvatationshülle, beschränkt. Wird der Farbstoff nun durch einen Laserpuls in einen neuen elektronischen Zustand angeregt, bewirkt die veränderte elektronische Struktur des Farbstoffmoleküls eine Störung des Gleichgewichts zwischen Probe und Farbstoff. Der in Folge dieser Störung einsetzende Relaxationsprozess innerhalb der Solvatationshülle bewirkt eine zeitabhängige Verschiebung der Emissionswellenlänge des Farbstoffes. Diese Verschiebung kann durch zeitaufgelöste,

optische Spektroskopie detektiert und mit den dynamischen Relaxationsprozessen der Probe verknüpft werden. Die geringe Ausdehnung der Solvatationshülle ermöglicht bei geeigneter Wahl der Komponenten eine orts aufgelöste Bestimmung der Relaxationsdynamik auf sub-Nanometer-Skala. Somit lassen sich selbst in räumlichen Einschlüssen von wenigen Nanometern Durchmesser selektiv Grenzflächeneffekte untersuchen [29]. Wird bei der Spektroskopie des Farbstoffes ein langlebiger Triplett-Zustand beobachtet, kann insbesondere das Relaxationsverhalten unterkühlter Flüssigkeiten analysiert werden, da die Lebensdauer des Farbstoffes (Millisekunden bis einige Sekunden) mit der Relaxationszeit der Dynamik übereinstimmt.

Bei der Konzeption des hier vorgestellten Aufbaus wurden zwei alternative Wege für die Anregung der Farbstoffmoleküle beschritten. Neben einem kommerziell erhältlichen Nd:YAG-Laser, welcher Pulse im Ultravioletten bei 355 nm emittiert, wurde nach dem erfolgreichen Test der Messapparatur ein Lasersystem zur simultanen Erzeugung von Pulsen bei 320 nm und 940 nm entwickelt. Damit ist erstmals versucht worden, die Besetzungseffizienz des Triplett-Zustandes mittels stimulierten Pumpens zu erhöhen. Das Lasersystem verwendet als aktives Medium einen Titan:Saphir-Kristall, welcher das Herzstück eines regenerativen Verstärkers bildet. Zwei schmalbandige Dauerstrich-Diodenlaser bei 940 nm und 960 nm dienen als Strahlquellen für den Verstärker. Durch die gleichzeitige Verstärkung im selben aktiven Medium betragen die zeitlichen Schwankungen zwischen den beiden Pulsen weniger als eine Nanosekunde. Die hohe Strahlqualität des Verstärkers ermöglicht gemeinsam mit Pulsenergien im Millijoule-Bereich eine effiziente nichtlineare Frequenzkonversion der Pulse von 960 nm nach 320 nm.

Neben dieser Einleitung ist die folgende Arbeit in sieben Kapitel untergliedert.

Kapitel 2 gibt einen kurzen Einblick in die molekulare Dynamik von Flüssigkeiten speziell bei Erreichen des Glasübergangs sowie den Einfluss von räumlicher Einschränkung auf die Flüssigkeit. Neben der Definition der Glasübergangstemperatur und der Kategorisierung von Glasbildnern wird auch die Methode der dielektrischen Spektroskopie vorgestellt. Die im Rahmen dieser Methode entwickelten Modelle zur Beschreibung der beobachtbaren Relaxationsprozesse können aufgrund der Verwandtschaft zur Triplett-Solvatationsdynamik auf letztere übertragen werden.

Kapitel 3 beschreibt ausführlich die Methode der Triplett-Solvatationsdynamik. Nach einer anschaulichen Erläuterung der Wechselwirkung zwischen Farbstoff- und Probenmolekülen werden die Auswertung der Daten und die darin enthaltenen Informationen über die Dynamik des Systems behandelt. Ebenso wird ein theoretisches Modell zur Verknüpfung von Triplett-Solvatationsdynamik und dielektrischer Spektroskopie vorgestellt. Zum Ende des Kapitels wird der auf kommerziell erhältlichen Komponenten basierende Aufbau beschrieben und die Überlegungen zur Verbesserung des Lasersystems dargelegt.

Kapitel 4 befasst sich im Detail mit dem neu entwickelten Lasersystem zur Erzeugung synchroner Pulse bei 320 nm und 940 nm. Dabei wird eine neue Justagestrategie vorgestellt, welche auch auf andere regenerative Verstärkersysteme angewendet werden kann. Hierdurch konnte die Effizienz des Systems im Vergleich zu einem vergleichbaren Vorgängersystem

deutlich gesteigert werden. Im Anschluss wird eine vollständige Charakterisierung des Verstärkersystems präsentiert.

Kapitel 5 behandelt einige der in der Triplett-Solvatationsdynamik verwendeten Farbstoffe. Es enthält die Ergebnisse der spektralen Untersuchung der Farbstoffe. Neben den Absorptions- und Emissionsspektren wurde auch die Lebensdauer der verschiedenen Emissionsbanden quantitativ vermessen.

Kapitel 6 enthält die Ergebnisse der Triplett-Solvatationsdynamik an zwei verschiedenen flüssigen Systemen. Durch die Untersuchung eines bereits gut bekannten, einfachen Glasbildners konnte die Übereinstimmung von Dielektrik und Solvatationsdynamik überprüft und bestätigt werden. In einer weiteren Messreihe an einer binären Wasser-Alkohol-Mischung konnten gemeinsam mit weiteren Teilprojekten der Forschergruppe Hinweise auf eine Aufspaltung der Dynamik in zwei Prozesse beobachtet werden. Dabei werden auch die Limitierungen der Methode diskutiert.

Kapitel 7 fasst schließlich die mit dem regenerativen Verstärkersystem durchgeführten Experimente zur Zwei-Photonen-Anregung der Farbstoffmoleküle zusammen. Die dabei beobachteten Effekte werden qualitativ bewertet.

Abschließend wird in einer Zusammenfassung die Arbeit resümiert und in einem Ausblick die Weiterentwicklung des Lasersystems im Speziellen sowie des Projektes im Allgemeinen erörtert.

Kapitel 2

Molekulare Dynamik von Flüssigkeiten

Bei der Betrachtung von dynamischen Prozessen auf molekularer Ebene in Flüssigkeiten muss zunächst definiert werden, was eine Flüssigkeit ist. Intuitiv und anschaulich unterscheidet sich eine Flüssigkeit von einem Festkörper dadurch, dass sie fließt. Physikalisch kann diese einfache Aussage anhand der Schubspannung ausgedrückt werden. In einem Festkörper besteht zwischen der Schubspannung σ und dem Schubwinkel γ für kleine Auslenkungen näherungsweise der lineare Zusammenhang [30]

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (2.1)$$

mit dem elastischen Schubmodul G . Die Schubspannung ist zeitunabhängig, Festkörper fließen nicht. Legt man an eine Flüssigkeit eine Schubkraft an, gilt die verallgemeinerte Form von Gleichung (2.1):

$$\sigma(t) = G(t - t') \cdot \gamma . \quad (2.2)$$

$G(t - t')$ ist jetzt der zeitabhängige Schubmodul. Dieser fällt für Zeiten $t > t' \rightarrow \infty$ in einer Flüssigkeit auf Null an, während in einem Festkörper $G(t \rightarrow \infty) > 0$ gilt. Auf kurzen Zeitskalen verhalten sich Flüssigkeiten wie Festkörper, wodurch die anfängliche Aussage über die Fließfähigkeit relativiert wird. Die einfachste Annahme für $G(t)$ liefert das Maxwell-Modell [31] mit

$$G(t) = G_{\infty} \exp(-t/\tau_r) . \quad (2.3)$$

G_{∞} ist der instantane (unendliche Frequenz) Schubmodul. Für Zeiten $t \ll \tau_r$ bzw. Anregungsfrequenzen $> 1/\tau_r$ verhält sich die Flüssigkeit elastisch und fließt nicht. Für einfache Maxwell-Flüssigkeiten ergibt sich die Viskosität η bei einer konstanten Scherrate $\dot{\gamma}$ zu

$$\eta = G_{\infty} \tau_r . \quad (2.4)$$

Man spricht daher auch vom viskoelastischen Maxwell-Modell. η und τ_r sind im Allgemeinen temperaturabhängig. Bei Abkühlen unter die Schmelztemperatur T_m zeigen Flüssigkeiten

einen Phasenübergang erster Ordnung, da bei tiefen Temperaturen der Kristall eine niedrigeren freien Energie besitzt, als die Flüssigkeit. Die Bildung eines Kristalls wird in der Nukleationstheorie [32] behandelt. Die Kristallisation geht meist von einem oder mehreren Kristallkeimen (Nuklei) aus. Man unterscheidet *heterogene* und *homogene* Nukleation. Bei der *heterogenen* Nukleation sind Unreinheiten und Grenzflächen die Quelle der Kristallbildung. Bei der *homogenen* Nukleation bildet sich ein Nukleus spontan durch thermische Fluktuationen in einer reinen Flüssigkeit aus. Die für die Bildung eines Nukleus benötigte Zeit $\tau_n(T)$ ist über die Rate pro Volumen der Nukleusbildung $j_n(T)$ gegeben:

$$\tau_n(T) = \frac{1}{j_n(T)V} \quad \text{mit} \quad j_n(T) \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)}\right). \quad (2.5)$$

Hier enthält ΔE alle Energiebeiträge aus der Oberflächenspannung am Nukleationskeim und der freien Energie von Flüssigkeit und Kristall [32, 33]. Da $\tau_n(T)$ bei $T = T_m$ und $T = 0$ divergiert, besitzt $\tau_n(T)$ ein Minimum, an dem die Kristallisation am wahrscheinlichsten ist.

2.1 Der dynamische Glasübergang

Viele Flüssigkeiten können unterhalb ihres Schmelzpunktes T_m gekühlt werden, ohne in eine feste Kristall- oder Glasphase überzugehen. Dieser Temperaturbereich ist besonders interessant, da hier die verschiedenen dynamischen Prozesse innerhalb der Flüssigkeit experimentell besser differenziert werden können. Der Verbleib der Flüssigkeit in der unterkühlten (metastabilen) Phase wird wesentlich durch die Temperaturabhängigkeit der Scherrelaxationszeit $\tau_r(T)$, Viskosität $\eta(T)$ und der Nukleationszeit $\tau_n(T)$ für die Ausbildung eines kritischen Kristallisationskeims bestimmt. Ist die gewählte Kühlrate zu gering, hat das System genug Zeit, um aus den spontanen Fluktuationen der Moleküle einen kritischen Kristallisationskeim auszubilden. Die Flüssigkeit kristallisiert. Kühlt man zu schnell, kann das System wegen der steigenden Relaxationszeit nicht mehr thermalisieren und erstarrt bei der Glasübergangstemperatur T_g in einer amorphen Phase im Nichtgleichgewicht. Es bildet sich ein Glas. Durch diese beiden konkurrierenden Prozesse ist das tiefe Unterkühlen von Flüssigkeiten experimentell alles andere als trivial und hängt sehr stark vom jeweiligen System ab. Eine gängige Definition der Glasübergangstemperatur T_g ist jene Temperatur, bei der die Flüssigkeit eine Viskosität von 10^{13} Poise¹ erreicht [34]. Die strukturelle Relaxationszeit τ_r der Flüssigkeit wird dabei um mehr als 15 Größenordnungen verlangsamt [35], sodass am Glasübergang typischerweise Relaxationszeiten zwischen 100 s und 1000 s beobachtet werden. Die Definition der Glasübergangstemperatur beruht also auf der begrenzten, experimentell verfügbaren Messzeit und hängt somit prinzipiell von der verwendeten Methode ab [33]. In vielen Systemen hängt die Relaxationszeit jedoch so stark von der Temperatur ab, dass die durch die Methode bedingten Variationen von T_g extrem klein ausfallen.

¹ 1 Poise = $0,1 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} = 0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

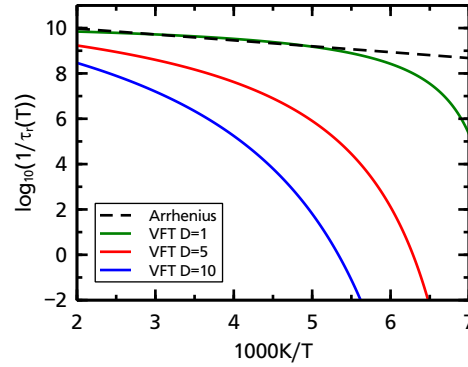


Abb. 2.1: Gegenüberstellung von Arrhenius- (Gl. 2.6) und Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten (Gl. 2.7) in der sog. Arrhenius-Auftragung gegen $1/T$. Für die Berechnung der Kurven wurden folgende Parameter gewählt: $1/\tau_\infty = 1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $T_0 = 130 \text{ K}$, $E_A/k_B = 600 \text{ K}$.

Glasbildner werden anhand der Steigung von $\eta(T)$ bzw. $\tau_r(T)$ als „fragil“ oder „stark“ kategorisiert [36, 37]. „Starke“ Glasbildner folgen näherungsweise einem Arrhenius-Gesetz

$$\eta(T) = \eta_\infty \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad \tau_r(T) = \tau_\infty \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

während „fragile“ Glasbildner zunehmend von einem Arrhenius-Verhalten abweichen und durch die empirisch bestimmte Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung [38–40]

$$\eta(T) = \eta_\infty \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad \tau_r(T) = \tau_\infty \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad (2.7)$$

beschrieben werden können. Hierin ist E_A die Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmann Konstante, D ein temperaturunabhängiger Faktor, η_∞ und τ_∞ die Hochtemperaturgrenzwerte von $\eta(T)$ bzw. $\tau_r(T)$ und T_0 die sog. Vogel-Temperatur. Sie liegt typischerweise 40 K unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g und wird auch als ideale Glasübergangstemperatur bezeichnet. Mit steigendem Wert von D nimmt die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten zu (siehe Abbildung 2.1). Der sogenannte dynamische Fragilitätsindex m wird aus dem Logarithmus der Viskosität bei $T = T_g$ bestimmt [41]:

$$m := \left(\frac{\partial \log_{10} \eta(T)}{\partial (T_g/T)} \right)_{T=T_g} = \frac{T_g}{\ln 10} \left(- \frac{\partial \ln \eta(T)}{\partial T} \right)_{T=T_g} . \quad (2.8)$$

Der physikalische Ursprung der starken Abweichung vom Arrhenius-Verhalten aus Gleichung (2.6) in fragilen Glasbildnern ist Gegenstand aktueller Forschung. Eine mögliche Erklärung liefert die Theorie von Adam und Gibbs (kurz AG-Theorie) zur kooperativen Dynamik [42]. Die AG-Theorie geht von der Idee aus, dass die Relaxation mit sinkender Temperatur durch die Reorientierung immer größerer Regionen korrelierter Partikel abläuft (im englischen Cooperative Rearranging Regions, CRR). Die CRR ist definiert als die kleinste Region, die sich unabhängig von ihrer Umgebung reorientieren kann. Abhängig von der Teilchenzahl $n(T)$ in der CRR bestimmt ihre Größe die für den dynamischen Prozess benötigte Aktivierungsenergie $\Delta_{AG}(T)$:

$$\xi^3 \propto n(T) \propto \Delta_{AG}(T). \quad (2.9)$$

ξ ist die kooperative Länge, welche die Größe der CRR charakterisiert. Die Größe der CRR kann mit der Konfigurationsentropie $S_C(T)$ verknüpft werden, indem die Anzahl \mathcal{N} von Zuständen des kompletten Systems berechnet wird:

$$\mathcal{N} = \Omega^{N/n} \Rightarrow S_C(T) = \frac{1}{N} \log \mathcal{N} = \frac{\log \Omega}{n(T)}. \quad (2.10)$$

Ω ist die Zahl der Zustände, die eine einzelne CRR annehmen kann. Sie muss größer als eins sein, ist aber sehr klein, sodass $\Omega = 2$ bereits als vernünftiger Wert gilt [42]. Durch Invertieren von Gleichung (2.10) erhält man

$$n(T) = \frac{\log \Omega}{S_C(T)}. \quad (2.11)$$

Nach der AG-Theorie ist die für Reorientierung der CRR zu überwindende Energiebarriere (Aktivierungsenergie) $\Delta_{AG}(T)$ proportional zur Anzahl der Partikel, die kooperativ neu ausgerichtet werden müssen. Unter Verwendung der Arrhenius-Gleichung (2.6) ergibt sich

$$\tau_r(T) = \tau_\infty \exp\left(\frac{B}{T \cdot S_C(T)}\right), \quad (2.12)$$

wobei alle konstanten Faktoren in B zusammengefasst sind. Gleichung (2.12) besagt, dass das divergierende Verhalten der Relaxationszeit am Glasübergang mit der Divergenz der kooperativen Längenskala ξ verknüpft ist. Das genaue Verhalten von $S_C(T)$ ist nicht bekannt, kann jedoch näherungsweise über den Entropieüberschuss $S_C(T) \approx S_{Fl}(T) - S_{Kr}(T)$ zwischen Flüssigkeit und Kristall ausgedrückt werden:

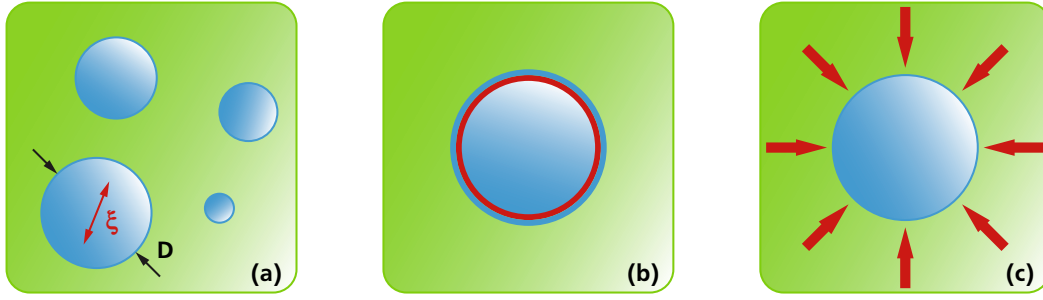


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Effekte, die unter räumlicher Einschränkung durch eine harte Pore auftreten. (a): Finite-Size-Effekte, welche durch die Konkurrenz zwischen den Längenskalen von Einschluss D und kooperativer Dynamik ξ verursacht werden. (b): Oberflächeneffekte durch Anlagerung von Probenmolekülen an der Porenwand. (c): Dichteeffekte aufgrund von unterschiedlicher thermischer Ausdehnung von Probe und Porenmaterial (Matrix).

$$S_C(T) - S_C(T_K) = \int_{T_K}^T \frac{\Delta c_p(T)}{T} dT = \int_{T_K}^T \frac{\Delta c_p}{T^2} dT. \quad (2.13)$$

Hier wurde $\Delta c_p(T) = c_p^{\text{Fl}}(T) - c_p^{\text{Kr}}(T) \propto 1/T$ verwendet, um das Integral lösen zu können. Dies folgt aus Beobachtungen an mehreren Glasbildnern [43]. T_K ist die sog. Kauzmann-Temperatur, bei der der Entropieüberschuss der Flüssigkeit $S_C(T_K) = 0$ verschwindet (Kauzmann-Paradoxon) [44]. Lösen des Integrals und Einsetzen in Gleichung (2.12)

$$\tau_r(T) = \tau_\infty \exp\left(\frac{B}{T \cdot S_C(T)}\right) = \tau_\infty \exp\left(\frac{B}{T \cdot \Delta c_p \frac{T-T_K}{T \cdot T_K}}\right) = \tau_\infty \exp\left(\frac{DT_K}{T - T_K}\right) \quad (2.14)$$

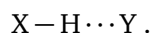
liefert die bereits bekannte VFT-Gleichung (2.7).

2.2 Unterkühlte Flüssigkeiten unter räumlicher Einschränkung

Das ohnehin schon komplexe molekulare Verhalten unterkühlter Flüssigkeiten wird durch die räumliche Einschränkung der Moleküle noch vielschichtiger. Abhängig von der Art des Einschlusses, der verwendeten Methode und der experimentellen Details wird ein Anstieg, Abfall oder keine Veränderung der Glasübergangstemperatur beobachtet. In machen Systemen verschwindet der Glasübergang sogar vollständig. Eine umfangreiche Zusammenfassung dieser Beobachtungen wurde von McKenna zusammengestellt [45]. Die drei wichtigsten Effekte,

welche unter (harter) räumlicher Einschränkung auftreten und das dynamische Verhalten der Probe modifizieren, sind in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Neben Längenskaleneffekten (auch Finite-Size-Effekte genannt) zwischen den Abmessungen des Einschlusses und der kooperativen Länge der Probenmoleküle (siehe Abschnitt 2.1) dominiert vor allem die direkte Wechselwirkung zwischen der Probe und dem Einschlussmaterial (auch Matrix genannt). Da Flüssigkeiten einen deutlich größeren Ausdehnungskoeffizienten besitzen als Festkörper, kann sich die Flüssigkeit beim Kühlen schneller zusammenziehen als die Matrix. Die dabei auftretenden Spannungen können wegen der gleichzeitig steigenden Viskosität der Flüssigkeit nicht vollständig abgebaut werden. Daher kann sich der Druck innerhalb der Pore deutlich vom Atmosphärendruck unterscheiden (Druck- oder Dichteeffekt). Einen starken Einfluss auf die Dynamik der Moleküle hat die Oberfläche des räumlichen Einschlusses. Besteht zwischen Porenwand und Probenmolekül eine starke attraktive Wechselwirkung, kann sich eine Schicht nicht-kovalent gebundener Flüssigkeitsmoleküle an der Oberfläche der Pore bilden. Innerhalb dieser Grenzschicht ist die Dynamik (bei harten Porensystemen) deutlich verlangsamt, während das Innere der Pore kaum beeinflusst wird. In Mikroemulsionen kann die Dynamik durch die Oberfläche jedoch auch beschleunigt werden [46]. Eine gängige Kategorisierung von Oberflächen ist die Unterscheidung in hydrophil (wasserliebend) und hydrophob (wassermeidend) [47].

Wässrige Systeme können über Wasserstoffbrückenbindungen sehr stark miteinander wechselwirken. Diese Art der Bindung wird klassisch als nicht-kovalente Bindung zwischen einem Protonendonator $X-H$ und einem Protonenakzeptor Y definiert [48]:



Das kovalent an X gebundene Wasserstoffatom H vermittelt die Verbindung zweier elektro-negativer Atome X und Y , beispielsweise Stickstoff N , Sauerstoff O oder Fluor F . Allerdings können auch $C-H$ Bindungen an Wasserstoffbrücken beteiligt sein. Wasser ($H-O-H$) ist sowohl Donor, als auch Akzeptor von Wasserstoffbrückenbindungen. Je nach chemischer Struktur kann ein Molekül aber auch nur einen Donor oder Akzeptor darstellen.

Die Trennung der beschriebenen Effekte ist experimentell schwierig, denn die meisten Methoden liefern nur ein über ein makroskopisches Volumen gemitteltes Bild der molekularen Dynamik. Daher wird häufig versucht, durch Variation des Einschlusses (Oberflächenbehandlung, Größe, harter oder weicher Einschluss) die Beiträge der einzelnen Effekte zu entflechten. Ortsselektive Methoden wie die Triplett-Solvatationsdynamik stellen eine wertvolle Alternative hierzu dar.

Relaxationsverhalten und Struktur von Flüssigkeiten können mit einer Vielzahl von Methoden untersucht werden beispielsweise mittels Licht- [49] und Neutronenstreuung [50], Kernspinresonanz (kurz NMR) [34] oder breitbandiger dielektrischer Spektroskopie (kurz BDS) [35]. Phasen- und Glasübergangstemperaturen können mit dynamischer Differenzkalorimetrie (kurz DSC) sehr genau bestimmt werden [51]. Aufgrund der Verwandtschaft zwischen dielektrischer Spektroskopie und Triplett-Solvatationsdynamik werden in den

folgenden Abschnitten die Grundlagen der Relaxationsprozesse in Flüssigkeiten im Rahmen der dielektrischen Spektroskopie erläutert.

2.3 Dielektrische Spektroskopie

Die dielektrische Spektroskopie untersucht die Wechselwirkung zwischen einem elektrischen Feld \mathbf{E} und einem Medium, welche durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben wird:

$$\Delta \cdot \mathbf{D} = \rho_e \quad (2.15)$$

$$\Delta \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.16)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} \quad (2.17)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D} \quad (2.18)$$

Hierbei sind \mathbf{j} und ρ_e die Strom- und Ladungsdichte. Die elektrische und magnetische Feldstärke \mathbf{E} bzw. \mathbf{H} sind über die komplexen elektrischen und magnetischen Permittivitäten ϵ^* und μ^* mit der dielektrischen Verschiebung \mathbf{D} und der magnetischen Induktion \mathbf{B} verknüpft:

$$\mathbf{D} = \epsilon^* \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.19)$$

$$\mathbf{B} = \mu^* \mu_0 \mathbf{H} \quad (2.20)$$

ϵ_0 und μ_0 sind die Permittivitäten des Vakuums und stehen über $\epsilon_0 \mu_0 = \frac{1}{c^2}$ in Beziehung zueinander. Für periodisch oszillierende Felder $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ ist die dielektrische Permittivität (auch dielektrische Funktion genannt) definiert als

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega), \quad (2.21)$$

wobei $\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$ Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion und $\omega = 2\pi \cdot f$ die Kreisfrequenz bezeichnen. Anschaulich betrachtet ist $\epsilon'(\omega)$ proportional zur reversibel im System gespeicherten Energie, während $\epsilon''(\omega)$ proportional zur im System dissipierten Energie ist. Das elektrische Feld erzeugt im Medium eine dielektrische Verschiebung, welche über die sogenannte Polarisation

$$\mathbf{P} = \mathbf{D} - \mathbf{D}_0 = (\epsilon^* - 1)\epsilon_0 \mathbf{E} = \chi^* \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.22)$$

mit der dielektrischen Suszeptibilität $\chi^* = (\epsilon^* - 1)$ beschrieben wird. Der hier beschriebene lineare Zusammenhang gilt nur für den Grenzfall kleiner elektrischer Felder (typischerweise $\leq 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$). Andernfalls müssen nichtlineare Effekte mit berücksichtigt werden. In einer linearen Theorie wird angenommen, dass die Antwort $y(t)$ eines Systems auf eine äußere Störung $x(t)$ dem Superpositionsprinzip folgt (engl. Linear Response Theory). Weiter ist die Antwort zum Zeitpunkt t nur von Störungen in der Vergangenheit abhängig (Kausalität) [52]. Für die Antwort gilt dann:

$$y(t) = y_\infty + \int_{-\infty}^t \tilde{J}(t-t') \frac{dx(t')}{dt'} dt'. \quad (2.23)$$

y_∞ ist die instantane, vollkommen elastische Antwort des Systems, welche nicht durch Relaxationsprozesse verursacht wird. $\tilde{J}(t-t')$ ist die sogenannte Gedächtnis- oder Materialfunktion und kann als Antwort auf eine stufenartige Störung mit der Dirac-Funktion δ gemessen werden:

$$\frac{dx(t)}{dt} = x_0 \delta(t) \Rightarrow \tilde{J}(t) = \frac{y(t) - y_\infty}{x_0}. \quad (2.24)$$

Da Gleichung (2.23) linear ist, kann sie invertiert werden und man erhält:

$$x(t) = x_\infty + \int_{-\infty}^t \tilde{G}(t-t') \frac{dy(t')}{dt'} dt'. \quad (2.25)$$

Hierin ist $\tilde{G}(t-t')$ der generalisierte Modul. Da $x(t)$ und $y(t)$ invers zueinander sind und ein Paar konjugierter Variablen bilden, gilt zwischen $\tilde{J}(t-t')$ und $\tilde{G}(t-t')$ die Beziehung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{J}(t-t') \tilde{G}(t') dt' = \delta(t). \quad (2.26)$$

Ist $y(t)$ eine extensive Größe ($x(t)$ intensiv) wird der mit $\tilde{J}(t-t')$ verbundene zeitabhängige Prozess Verzögerung genannt. Ist $y(t)$ eine intensive Größe ($x(t)$ extensiv) wird der mit $\tilde{G}(t-t')$ verbundene zeitabhängige Prozess Relaxation genannt [35]. Für periodische Störungen $x(t) = x_0 \exp(-i\omega t)$ vereinfacht sich die Gleichung (2.26) zu:

$$\tilde{G}^*(\omega) \cdot \tilde{J}^*(\omega) = 1. \quad (2.27)$$

In der Dielektrik wird die Störung durch das externe elektrische Feld $x(t) = E(t)$ hervorgerufen. Die Antwort des Systems besteht in der Polarisation $y(t) = P(t)$. Somit erhält man im Rahmen der Theorie der linearen Antwort [35, 53]:²

$$P(t) = P_{\infty} + \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \epsilon(t-t') \frac{dE(t')}{dt'} dt' = \epsilon_{\infty} E(t) + \Delta\epsilon \epsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-t') E(t') dt'. \quad (2.28)$$

P_{∞} bzw. ϵ_{∞} charakterisieren die instantanen Reaktionen des Systems. $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$ ist die Amplitude des Relaxationsprozesses (innerhalb des Zeitfensters des Experiments) und $f(t)$ die Pulsantwortfunktion [53]. ϵ_s wiederum charakterisiert das statische Verhalten des Systems bei langen Zeiten. $\epsilon(t)$ ist der dielektrische Modul $M(t)$ zugeordnet und es gilt die Beziehung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} M(t-t') \epsilon(t') dt' = -\delta(t) \quad (2.29a)$$

$$M^*(\omega) \cdot \epsilon^*(\omega) = 1. \quad (2.29b)$$

Für den Frequenzbereich von 10^{-6} Hz bis 10^7 Hz wird meist die Impedanz eines mit der Probe gefüllten Kondensators gemessen und mit der eines leeren Kondensators verglichen. Die komplexe Impedanz $Z^*(\omega)$ eines Kondensators ist über

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (2.30)$$

mit der dielektrischen Funktion verknüpft. C_0 bezeichnet die Kapazität des Kondensators im leeren Zustand. Höhere Frequenzen können durch Reflexionsmessungen (bis ca. 10^9 Hz) und Netzwerk-Analysatoren (bis ca. 10^{11} Hz) abgedeckt werden [35]. Die dielektrische Spektroskopie stellt eine Erweiterung der optischen und mittel-infraroten Spektroskopie zu sehr niedrigen Frequenzen dar. Durch Kombination der verschiedenen Messverfahren können mehr als 15 Dekaden in der Frequenz- bzw. Zeitdomäne abgedeckt werden.

Da die Moleküle einer Probe der Brown'schen Bewegung unterliegen, stellen die für das Ensemble charakteristischen Größen wie Polarisation P oder die dielektrische Funktion ϵ thermodynamische Größen dar, die um ihren Mittelwert fluktuieren. Die Abweichung vom Mittelwert kann durch $\Delta P(t) = P(t) - \langle P \rangle$ ausgedrückt werden. Im Gleichgewicht verschwinden die Fluktuationen im Mittel, da $\langle \Delta P(t) \rangle = 0$ gilt. Ihr mittleres Quadrat $\langle \Delta P(t)^2 \rangle = \langle \Delta P^2 \rangle$ hingegen ist von Null verschieden. Die normierte Autokorrelationsfunktion der Gleichgewichtsfluktuationen ist definiert durch:

²Im Folgenden werden als Vereinfachung nur skalare Größen betrachtet.

$$\Phi(t) = \frac{\langle \Delta P(t) \Delta P(0) \rangle}{\langle \Delta P^2 \rangle} \quad \text{mit} \quad \langle \Delta P^2 \rangle = \Phi(0). \quad (2.31)$$

Die inverse Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion $\Phi(t)$

$$(\Delta P^2)_\omega = \frac{\langle \Delta P^2 \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(t) \exp(i\omega t) dt \quad (2.32)$$

wird spektrale Dichte $(\Delta P^2)_\omega$ genannt und ist ein Maß für die Frequenzverteilung der Fluktuationen ΔP . Das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT) von Callen und Welton [54] sowie Kubo [55] stellt eine Verbindung zwischen der Antwort eines Systems auf eine kleine äußere Störung und den spontanen Fluktuationen innerhalb des Systems her. Für ein klassisches System ohne Quanteneffekte gilt:

$$(\Delta P^2)_\omega = \frac{1}{k_B T} \frac{\epsilon''(\omega) - 1}{\pi \omega} \quad \text{und} \quad \Phi(t) = -\frac{1}{k_B T} \frac{\epsilon(t) - 1}{\Delta \epsilon}. \quad (2.33)$$

Die FDT verknüpft die makroskopische Antwort mit den mikroskopischen Fluktuationen. Auf kleine (lineare) Störungen reagiert ein thermodynamisches System nur in der Art und Weise wie es fluktuiert.

2.4 Relaxationsprozesse

Die Antwort eines Systems auf ein periodisches, externes, elektrisches Feld findet nicht unmittelbar statt, sondern wird durch molekulare Relaxationsprozesse verzögert. Diese Prozesse äußern sich als Stufe im Realteil der dielektrischen Funktion $\epsilon'(\omega)$ und als lokales Maximum im Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$ (siehe Abbildung 2.3). Für die Berechnung von $\epsilon^*(\omega)$ muss die zeitabhängige Debye-Gleichung [56]

$$D(t) = \epsilon_\infty E(t) + \int_{-\infty}^t E(t') \alpha(t - t') dt' \quad (2.34)$$

gelöst werden. Sie kombiniert Gleichung (2.19) und (2.22) im Rahmen der Theorie der linearen Antwort. $\alpha(t)$ ist die Zerfallsfunktion der dielektrischen Verschiebung D . Der einfachste Ansatz (Debye-Ansatz) für $\alpha(t)$ ist eine Differentialgleichung erster Ordnung

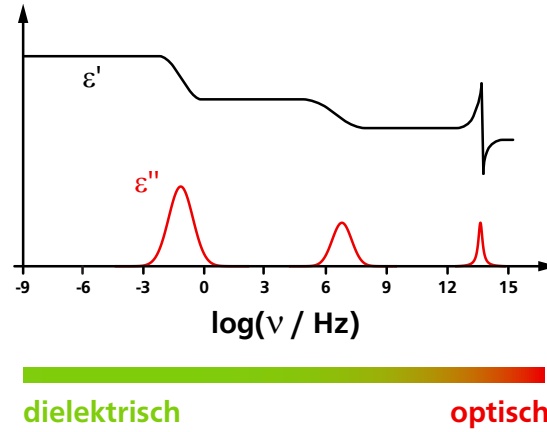


Abb. 2.3: Qualitative Übersicht des mit der dielektrischen Spektroskopie untersuchbaren Frequenzspektrums und der Frequenzabhängigkeit von $\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$.

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}\alpha(t) \quad (2.35)$$

mit der charakteristischen Relaxationszeit τ . Durch Differenzieren von Gl. (2.34) unter Verwendung von Gl. (2.35) kann die Integralgleichung in eine Differentialgleichung umgewandelt werden:

$$\tau \frac{d}{dt}(D - \epsilon_{\infty} E) + (D - \epsilon_{\infty} E) = \tau \alpha(0) E. \quad (2.36)$$

Bei der Lösung von Gleichung (2.36) können zwei Fälle unterschieden werden [57]. Für ein konstantes Feld im Kondensator

$$E(t) = E_0 \quad \text{und} \quad \frac{dE(t)}{dt} = 0 \quad (2.37)$$

ist die Polarisation $P(t)$ proportional zur dielektrischen Funktion $\epsilon(t)$ und zerfällt mit $P(t) \propto \exp(-t/\tau)$. Für eine konstante Ladung auf den Kondensatorplatten

$$D(t) = D_0 \quad \text{und} \quad \frac{dD(t)}{dt} = 0 \quad (2.38)$$

ist die Polarisation $P(t)$ proportional zum dielektrischen Modul $M(t)$ und zerfällt mit $P(t) \propto \exp(-t/\tau')$, wobei τ' über

$$\tau' = \frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_s} \tau \quad (2.39)$$

mit der Zerfallskonstanten τ in Beziehung steht. Für ein periodisch oszillierendes Feld $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$ erhält man mit Gl. (2.19)

$$\frac{dE}{dt} = -i\omega E, \quad D = \epsilon^*(\omega)E, \quad \frac{dD}{dt} = -i\omega \epsilon^*(\omega)E \quad (2.40)$$

und für die dielektrische Funktion folglich

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau}. \quad (2.41)$$

Für den dielektrischen Verlust $\epsilon''(\omega)$ ergibt sich ein symmetrisches Maximum der Form

$$\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (2.42)$$

Die Autokorrelationsfunktion zeigt für den Debye-Ansatz ebenfalls einen exponentiellen Zerfall

$$\Phi(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_D}\right] \quad (2.43)$$

mit der charakteristischen Zerfallszeit $\tau_D = \tau$. Der Debye-Ansatz lässt sich durch ein molekulares Model rechtfertigen, in dem zwei symmetrische Potentialtöpfe durch ein externes elektrisches Feld gestört werden und nach Abschalten des externen Feldes in den Gleichgewichtszustand relaxieren. Dennoch wird ein Debye-Verhalten nach Gleichung (2.43) und (2.41) nur in seltenen Fällen beobachtet. Typischerweise ist der Verlauf von $\epsilon''(\omega)$ deutlich breiter und zudem häufig asymmetrisch. In vielen Fällen kann dieses „nicht-Debye“ Verhalten in der Zeitdomäne durch die empirisch bestimmte Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (auch KWW-Funktion genannt)

$$\Phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}}\right)^{\beta_{\text{KWW}}}\right] \quad (2.44)$$

beschrieben werden [58, 59]. Der Streckparameter β_{KWW} ($0 < \beta_{\text{KWW}} \leq 1$) bewirkt im Vergleich zum exponentiellen Zerfall ($\beta_{\text{KWW}} = 1$) eine asymmetrische Verbreiterung von

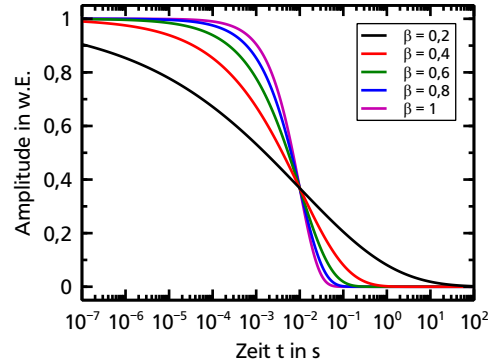


Abb. 2.4: Verlauf der Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion aus Gleichung (2.44) für $\tau_{\text{KWW}} = 10 \text{ ms}$ und verschiedene Streckparameter β_{KWW} .

$\Phi(t)$ für kurze Zeiten bzw. hohe Frequenzen (siehe Abbildung 2.4). Der lineare Mittelwert der Relaxationszeit ist für die KWW-Funktion durch

$$\langle \tau \rangle_{\text{KWW}} = \int_0^{\infty} \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^{\beta_{\text{KWW}}} \right] dt = \frac{\tau_{\text{KWW}}}{\beta_{\text{KWW}}} \Gamma(\beta_{\text{KWW}}^{-1}) \quad (2.45)$$

mit der Eulerschen Gammafunktion $\Gamma(x)$ gegeben. Die Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (2.44) kann auch für die Beschreibung des Zerfalls der Korrelationsfunktion in der Triplett-Solvatationsdynamik verwendet werden.

Eine mögliche Ursache für die Streckung des exponentiellen Zerfalls der Korrelationsfunktion können dynamische Heterogenitäten sein. Dabei wird angenommen, dass sich gleichzeitig Regionen mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit der molekularen Dynamik innerhalb der Probe ausbilden. Da bei der Messung der Relaxationszeit meist über mehrere Regionen gemittelt wird, ergibt sich aus der heterogenen Verteilung der Relaxationszeiten eine Streckung des Zerfalls der Korrelationsfunktion [60]. Hinweise hierauf wurden mit verschiedenen Methoden, unter anderem der Kernspinresonanz [61, 62] oder der Triplett-Solvatationsdynamik gefunden [28, 63]. Es sei an dieser Stelle jedoch angemerkt, dass bis heute keine allgemein akzeptierte Theorie existiert, welche das komplexe Relaxationsverhalten von Flüssigkeiten und unterkühlten Flüssigkeiten allumfassend beschreiben kann [64].

Kapitel 3

Triplett-Solvatationsdynamik

Im Gegensatz zu den traditionellen Messmethoden aus Kapitel 2 erlaubt die Phosphoreszenz- bzw. Triplett-Solvatationsdynamik dielektrische Relaxationsprozesse in unterkühlten Flüssigkeiten lokal zu untersuchen. Die Methode wurde erstmals 1990 von Ranko Richert beschrieben [65]. Sie stellt eine Abwandlung der Fluoreszenz- bzw. Singlett-Solvatationsdynamik dar [66–69]. In beiden Methoden wird die dielektrische Relaxation einer Flüssigkeit nach Erzeugung einer stufenförmigen dielektrischen Verschiebung gemessen. Mit der Singlett-Solvatationsdynamik wird die schnelle Dynamik auf Pico- und Nanosekundenskala weit oberhalb von T_g untersucht, während die Triplett-Solvatationsdynamik vornehmlich bei Temperaturen in der Nähe des Glasübergangs eingesetzt wird. Der zugängliche Zeitbereich erstreckt sich typischerweise von wenigen Millisekunden bis einige Sekunden.

3.1 Messprinzip

Für die Erzeugung eines lokalen elektrischen Feldes wird der Probenflüssigkeit (Lösungsmittel) ein Farbstoff beigemischt. Die Wechselwirkung zwischen Probe und Farbstoff wird in vielen Medien von elektrostatischen Kräften dominiert. Für nicht-ionische Systeme bestimmt somit hauptsächlich die Dipol-Dipol-Kopplung die Energieänderung während des Solvatationsprozesses. Das Dipolmoment des Lösungsmittels ist direkt mit der dielektrischen Konstante ϵ verknüpft. Durch Anregung des Farbstoffes in einen angeregten elektronischen Zustand kann sein Dipolmoment und somit das ihn umgebende elektrische Feld verändert werden. Die Farbstoffkonzentration liegt dabei typischerweise bei $\leq 2 \cdot 10^{-4}$ mol/mol, um eine Kopplung oder einen Energietransfer zwischen den Farbstoffmolekülen zu unterdrücken und das dynamische Verhalten der Probe nicht zu modifizieren [70, 71]. Der Ablauf einer Messung mittels Triplett-Solvatationsdynamik ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt und kann in vier Phasen unterteilt werden (Ziffern ① bis ④):

① Lösungsmittel im Gleichgewicht mit Grundzustand

Nach Einbringen des Farbstoffes in die Probe beginnt der Solvatationsprozess. Dabei richten sich die Dipole des Lösungsmittels so zum Farbstoff aus (hier parallel), dass die Gibbs-Energie des Gesamtsystems minimiert wird. Zu diesem Zeitpunkt liegt der Farbstoff in seinem elektronischen Grundzustand S_0 mit dem permanenten Dipolmoment μ_G vor. Am Solvatationsprozess sind nur wenige Probenmoleküle in der unmittelbaren Umgebung des Farbstoffes beteiligt. Es bildet sich eine Hülle aus gebundenen

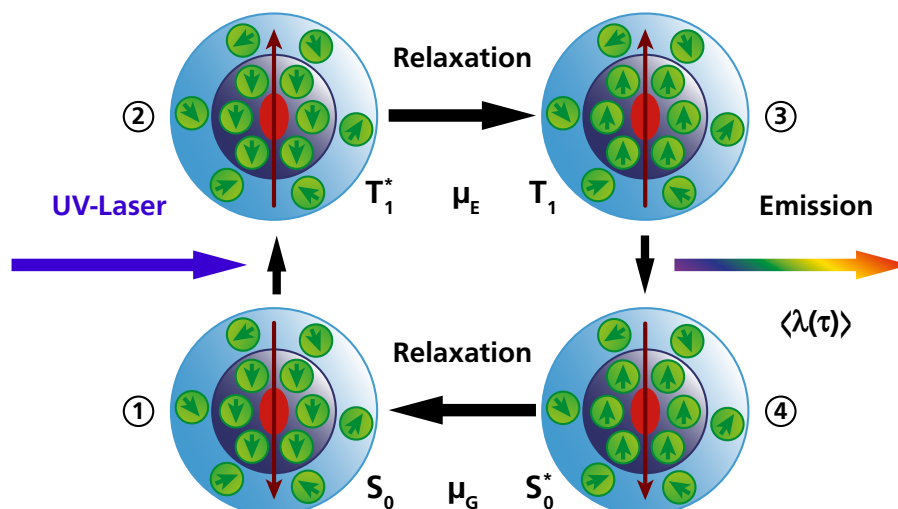


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Triplett-Solvatationsdynamik. Eine detaillierte Beschreibung findet sich im Text. Hellblau: Probe, Grün: Dipolmomente der Probe, Rot: Dipolmoment des Farbstoffmoleküls, Violett: Solvationshülle um den Farbstoff, S_0 , S_0^* : Elektronischer Grundzustand des Farbstoffes, T_1 , T_1^* : Angeregter elektronischer Zustand des Farbstoffes, $\langle \lambda(\tau) \rangle$: mittlere Emissionswellenlänge zum Zeitpunkt τ , ①: Lösungsmittel im Gleichgewicht mit Grundzustand, ②: Farbstoffanregung mit Laserpuls, ③: Relaxation zu neuem Gleichgewicht, ④: Strahlender Übergang in Grundzustand.

Probenmolekülen aus. Diese Solvationshülle ist typischerweise auf eine Monolage von Molekülen beschränkt und hat eine Ausdehnung von einigen Å [72, 73]. Die Moleküle außerhalb der Solvationshülle werden vom Farbstoff nicht beeinflusst. Dieser Umstand bedingt die hohe Lokalität der Solvationsdynamik.

② Farbstoffanregung mit Laserpuls

Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird die Probe mit einem wenige Nanosekunden dauernden Laserpuls geeigneter Wellenlänge beleuchtet. Hierdurch wird im Farbstoff ein elektronisch angeregter Zustand T_1^* besetzt. Im Fall der Triplett-Solvatationsdynamik ist dies ein metastabiler Triplett-Zustand. Dieser besitzt ein Dipolmoment $\mu_E \neq \mu_G$, welches sich vom Grundzustandsdipolmoment unterscheidet. Somit erzeugt der Laserpuls indirekt eine stufenförmige Änderung des elektrischen Feldes um den Farbstoff. Da die Probenmoleküle in der Solvationshülle relativ zu S_0 ausgerichtet sind, befindet sich der Zustand T_1^* nicht im Solvationsgleichgewicht (hier durch * symbolisiert).

③ Relaxation zu neuem Gleichgewicht

In Folge der Störung des Systems beginnen die Probenmoleküle sich so am Farbstoff auszurichten, dass die Gibbs-Energie wieder ihr Minimum erreicht und am Ende des Reorientierungsprozesses ein neues Gleichgewicht mit dem Zustand T_1 und dessen Dipolmoment μ_E vorliegt. Die Geschwindigkeit dieses Relaxationsprozesses hängt

direkt von den dynamischen Eigenschaften der Probenmoleküle ab. Beim Übergang von T_1^* nach T_1 wird die Energie des angeregten Zustandes des Farbstoffes abgesenkt. Gleichzeitig stellt der Grundzustand S_0 nach erfolgter Reorientierung der Probenmoleküle an T_1 keinen Gleichgewichtszustand mehr dar und wird energetisch zu S_0^* angehoben.

④ Strahlender Übergang in den Grundzustand

Parallel zur Relaxation der Probenmoleküle kann das Farbstoffmolekül unter Lichtemission vom angeregten Zustand in den Grundzustand zerfallen. Dabei hängt die Emissionswellenlänge aufgrund der Energieverschiebung durch die Probenmoleküle vom Fortschritt des Relaxationsprozesses ab. Je weiter der Übergang von T_1^* nach T_1 bzw. von S_0 nach S_0^* voranschreitet, umso mehr verschiebt sich die Emissionswellenlänge. Durch Messung der mittleren Emissionswellenlänge $\langle \lambda(\tau) \rangle$ bzw. der Wellenzahl $\langle \tilde{\nu}(\tau) \rangle = \langle \lambda(\tau) \rangle^{-1}$ zu verschiedenen Zeitpunkten τ nach dem Laserpuls kann der zeitliche Verlauf des Relaxationsprozesses in der Probe rekonstruiert werden. Nach dem Zerfall in den Grundzustand findet ein weiterer Relaxationsprozess bezüglich S_0^* bzw. μ_E statt, so dass wieder der Anfangszustand ① vorliegt.

Auch ohne die Energieverschiebung durch das Lösungsmittel ist die Emissionswellenlänge der meisten Farbstoffe gegenüber der Absorptionswellenlänge verschoben. Diese sog. „Stokes-Verschiebung“ (engl. Stokes-Shift) tritt in Folge von strahlungslosen Übergängen innerhalb der vibronischen Unterzustände eines Energiebandes auf und wurde erstmals 1852 von Sir George Gabriel Stokes beschrieben [74]. Durch die Relaxation des Lösungsmittels um den Farbstoff werden hingegen die Energiebänder des Farbstoffes als ganzes verschoben und die Stokes-Verschiebung des Farbstoffes erhält eine zusätzliche zeitabhängige Komponente. Aus der mittleren Energie der Farbstoffemission, welche proportional zur Wellenzahl $\langle \tilde{\nu}(t) \rangle = \langle \lambda(t) \rangle^{-1}$ ist, kann zur Beschreibung der Dynamik der Probenmoleküle die normierte Stokes-Shift-Korrelationsfunktion

$$C(t) = \frac{\langle \tilde{\nu}(t) \rangle - \langle \tilde{\nu}(\infty) \rangle}{\langle \tilde{\nu}(0) \rangle - \langle \tilde{\nu}(\infty) \rangle} \quad (3.1)$$

berechnet werden. Hierbei wird die zum Zeitpunkt t gemessene Energie $\langle \tilde{\nu}(t) \rangle$ mit den Energien des nicht relaxierten Systems $\langle \tilde{\nu}(0) \rangle$ ($T_1^* \rightarrow S_0$) und des vollständig relaxierten Systems $\langle \tilde{\nu}(\infty) \rangle$ ($T_1 \rightarrow S_0^*$) korreliert. Abhängig vom Verhältnis der Dipolmomente von Grundzustand und angeregtem Zustand erfolgt eine Rot- ($\mu_G < \mu_E$) bzw. Blauverschiebung ($\mu_G > \mu_E$) der Farbstoffemission [75].

Neben der mittleren Emissionswellenlänge des Farbstoffes kann auch die Breite des Emissionsspektrums experimentell bestimmt werden. Sie enthält Informationen über dynamische Heterogenitäten innerhalb der Probe. Die Relaxation der Moleküle läuft an verschiedenen Orten der Probe unterschiedlich schnell ab. Dies bewirkt unterschiedlich starke Verschiebungen der Emissionslinie mit Linienbreite σ_0 . Da bei der Detektion der Farbstoffemission über ein größeres Probenvolumen gemittelt wird, bewirkt die inhomogene Dynamik der Probe

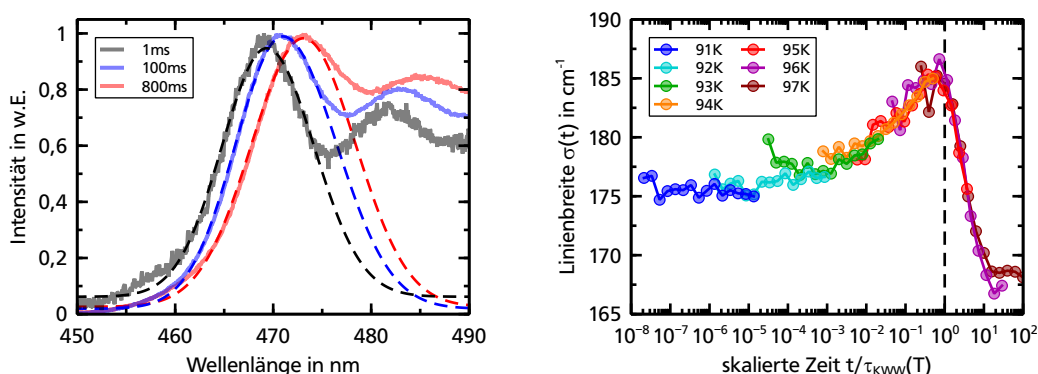


Abb. 3.2: Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der Emissionslinie von Chinoxalin in M-THF. Links: Zeitabhängige Rotverschiebung der Emissionslinie bei 94 K. Über die Anpassung einer Gaußkurve (gestrichelte Linie) an die Daten werden die Zentralposition sowie die Linienbreite der Emission bestimmt. Rechts: Auftragung der zeitabhängigen Linienbreite für verschiedene Temperaturen. Zur besseren Darstellung wurde für jede Temperatur die Zeitachse auf die experimentell bestimmte Relaxationszeit $\tau_{\text{KWW}}(T)$ reskaliert. Für $T = T_g = 91$ K ist die Linienbreite zeitunabhängig und entspricht σ_0 . Mit steigender Temperatur wächst die inhomogene Linienbreite an und erreicht ihr Maximum, wenn $\tau_{\text{KWW}}(T)$ im Beobachtungsfenster liegt ($t/\tau_{\text{KWW}}(T) = 1$). Nach Abschluss des Relaxationsprozesses stellt sich erneut ein konstanter Wert nahe σ_0 ein (97 K).

eine inhomogene Linienverbreiterung $\sigma_{\text{inh}} \geq \sigma_0$. Für Temperaturen $T < T_g$ findet in der Probe innerhalb der Beobachtungszeit keine Relaxation statt und es gilt $\sigma_{\text{inh}}(T < T_g) = \sigma_0$. Oberhalb der Glasübergangstemperatur ist die Linienbreite zeit- und temperaturabhängig. Nach Erreichen ihres Maximalwertes fällt $\sigma_{\text{inh}}(t)$ wieder ab, wobei $\sigma_{\text{inh}}(\infty) \approx \sigma_{\text{inh}}(0) = \sigma_0$ beobachtet wird [28, 63]. Abbildung 3.2 zeigt die zeitabhängige Linienbreite von Chinoxalin in 2-Methyltetrahydrofuran ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, kurz M-THF) bei verschiedenen Temperaturen sowie den Ausschnitt des Emissionsspektrums, der für die Auswertung verwendet wurde.

Bei der Untersuchung der Linienbreite muss berücksichtigt werden, dass durch weitere Verbreiterungsmechanismen die Messung der inhomogenen Linienbreite verfälscht werden kann. Insbesondere bei Systemen mit erhöhter Glasübergangstemperatur ($T_g > 160$ K) tritt vermehrt die thermische Verbreiterung der Emissionslinien in den Vordergrund. Zudem besitzen viele Systeme Linienformen, aus denen sich nur schwer eine Linienbreite bestimmen lässt, da mehrere Linien überlagert sind. Beispiele hierfür werden in Kapitel 5.2 und 6.2 behandelt.

Über die chemischen und spektralen Eigenschaften des Farbstoffes können wertvolle Informationen über die Position der Farbstoffmoleküle gewonnen werden. Dies ist insbesondere bei der Untersuchung der lokalen Relaxationsdynamik in geometrischer Einschränkung von Bedeutung, da hier die Dynamik stark durch Grenzflächen beeinflusst wird [76]. Ohne Kennt-

nis darüber, ob der Farbstoff sich an der Grenzfläche oder im Zentrum eines Einschlusses befindet, kann keine verlässliche Aussage über den Einfluss der Geometrie getroffen werden. Durch die geeignete Wahl von Lösungsmittel (polar, unpolar, Wasserstoffbrückenbildung), Oberflächenbeschaffenheit des räumlichen Einschlusses (hydrophil, Wasserstoffbrückenbildung, hydrophob) und Farbstoff (polar, unpolar, Wasserstoffbrückenbildung) kann eine zielgenaue Anlagerung des Farbstoffes in der Probe erreicht werden. Die Position des Farbstoffes kann anschließend durch Untersuchung der absoluten Emissionsenergie $\langle \bar{\nu} \rangle$ verifiziert werden [29]. Auch in Mischsystemen kann die Lösbarkeit des Farbstoffes in den einzelnen Komponenten spektral charakterisiert werden (siehe Kapitel 6.2).

Normierung der Korrelationsfunktion $C(t)$

Die genaue Bestimmung von $\langle \bar{\nu}(0) \rangle$ und $\langle \bar{\nu}(\infty) \rangle$ kann über verschiedene Ansätze erfolgen. Eine etablierte Methode ist die Durchführung einer isochronen Solvationsdynamikmessung bei verschiedenen Temperaturen unter- und oberhalb der Glasübergangstemperatur [28]. Die feste Beobachtungszeit t_0 sollte dabei so hoch gewählt werden, dass dynamische Prozesse in der Probe bereits stattgefunden haben (typischerweise ist $t_0 = 100$ ms). Durch Kühlen der Probe weit unterhalb von T_g wird alle Dynamik eingefroren und der gemessene Wert für $\langle \bar{\nu}(t_0) \rangle$ entspricht dem Ausgangswert $\langle \bar{\nu}(0) \rangle$. Analog sind bei Temperaturen weit oberhalb von T_g bereits alle dynamischen Prozesse abgeschlossen und die gemessene Emissionsenergie entspricht dem Langzeitwert $\langle \bar{\nu}(\infty) \rangle$. Alternativ können bei der Durchführung der Solvationsdynamikmessung zwei zeitaufgelöste Messreihen weit ober- und unterhalb von T_g eingefügt werden. Die dabei erhaltenen Kurven für $\langle \bar{\nu}(t) \rangle$ sollten im Idealfall eine Konstante sein. Diese zweite Methode hat den Vorteil, dass sie sich leicht in den Messablauf der Solvationsdynamik integrieren lässt und keine separate Temperaturmessreihe durchgeführt werden muss. Zudem lässt sich die Unsicherheit der Grenzwerte besser bestimmen, da mehr Datenpunkte für eine statistische Auswertung zur Verfügung stehen. Am Beispiel des Lösungsmittels 2-Methyltetrahydrofuran mit dem Farbstoff Chinoxalin ($C_8H_6N_2$, kurz CX) sind beide Verfahren in Abbildung 3.3 dargestellt.

Die Werte für $\langle \bar{\nu}(0) \rangle$ und $\langle \bar{\nu}(\infty) \rangle$ hängen sowohl vom verwendeten Farbstoff als auch vom Lösungsmittel ab. Grundsätzlich ist die Differenz $\Delta \bar{\nu} = \langle \bar{\nu}(0) \rangle - \langle \bar{\nu}(\infty) \rangle$ umso größer je stärker sich die Dipolmomente von Grundzustand und angeregtem Zustand des Farbstoffes unterscheiden und je polarer das Lösungsmittel ist. Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme sind die bei der Berechnung von $C(t)$ verwendeten Werte für $\langle \bar{\nu}(0) \rangle$ und $\langle \bar{\nu}(\infty) \rangle$ in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Abkürzungen sind in der Tabellenbeschreibung erläutert.

3.2 Farbstoffanregung

Aufgrund der Auswahlregeln für elektronische Übergänge kann der Triplett-Zustand nicht direkt aus dem Grundzustand bevölkert werden ($\Delta s \neq 0$). Stattdessen wird bei der Absorption des Laserpulses zunächst ein angeregter Singlett-Zustand S_1 besetzt, welcher unter Aussendung von Fluoreszenzlicht zum größten Teil wieder in den Grundzustand S_0 zerfällt.

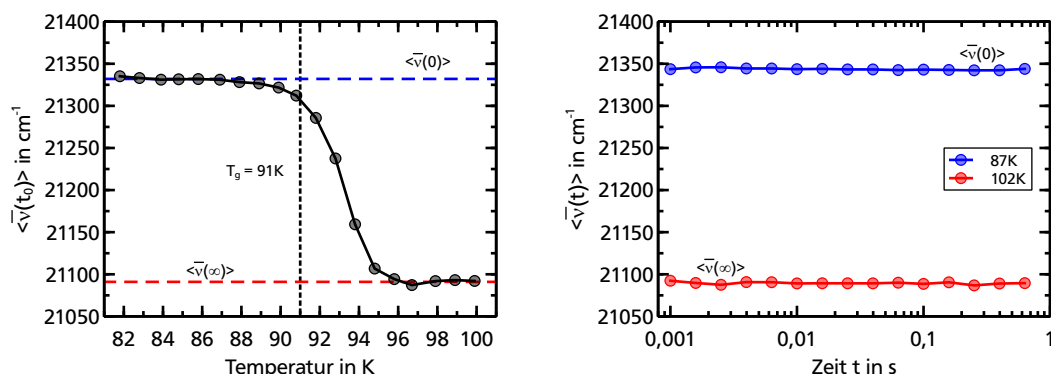


Abb. 3.3: Gegenüberstellung der Verfahren zur Bestimmung von $\langle \bar{\nu}(0) \rangle$ und $\langle \bar{\nu}(\infty) \rangle$ für Chinoxalin in 2-Methyltetrahydrofuran. Links: Temperaturreihe mit fester Beobachtungszeit $t_0 = 100\text{ ms}$. Die Grenzwerte für die Berechnung von $C(t)$ aus Gleichung (3.1) können aus den beiden Plateaus ober- und unterhalb von T_g bestimmt werden. Rechts: Zeitaufgelöste Messung der Grenzwerte. Für beide Temperaturen wird eine konstante Emissionsenergie beobachtet.

Probe	$\langle \bar{\nu}(0) \rangle$	$\langle \bar{\nu}(\infty) \rangle$	$\Delta \bar{\nu}$
M-THF	$21\,332\text{ cm}^{-1}$	$21\,080\text{ cm}^{-1}$	252 cm^{-1}
M-THF (CN)	$21\,887\text{ cm}^{-1}$	$21\,750\text{ cm}^{-1}$	137 cm^{-1}
PC	$21\,302\text{ cm}^{-1}$	$20\,793\text{ cm}^{-1}$	509 cm^{-1}
PG	$19\,809\text{ cm}^{-1}$	$18\,834\text{ cm}^{-1}$	975 cm^{-1}
PGW45	$19\,650\text{ cm}^{-1}$	$19\,121\text{ cm}^{-1}$	529 cm^{-1}
PPGW26	$19\,850\text{ cm}^{-1}$	$19\,181\text{ cm}^{-1}$	669 cm^{-1}
D50	$19\,680\text{ cm}^{-1}$	$19\,095\text{ cm}^{-1}$	585 cm^{-1}
D60	$19\,770\text{ cm}^{-1}$	$19\,112\text{ cm}^{-1}$	658 cm^{-1}
D70	$19\,839\text{ cm}^{-1}$	$19\,259\text{ cm}^{-1}$	580 cm^{-1}

Tab. 3.1: Auflistung der gemessenen Emissionsenergiegrenzwerte des Farbstoffes Chinoxalin ($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$) in verschiedenen Lösungsmitteln. Für 2-Methyltetrahydrofuran ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, kurz M-THF) wurde auch eine Messung mit dem Farbstoff Chinolin ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, kurz CN) durchgeführt. Weitere Abkürzungen: PC, Propylencarbonat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$). PG, 1,2-Propylenglycol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$). PGW45, Mischung aus PG und 45 Gew.-% schweres Wasser (D_2O). PPGW26, Mischung aus Polypropylenglycol und 26 Gew.-% D_2O . D50 bis D70, Mischung aus Dimethylsulfoxid ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) und 50 Gew.-% bis 70 Gew.-% Wasser (H_2O).

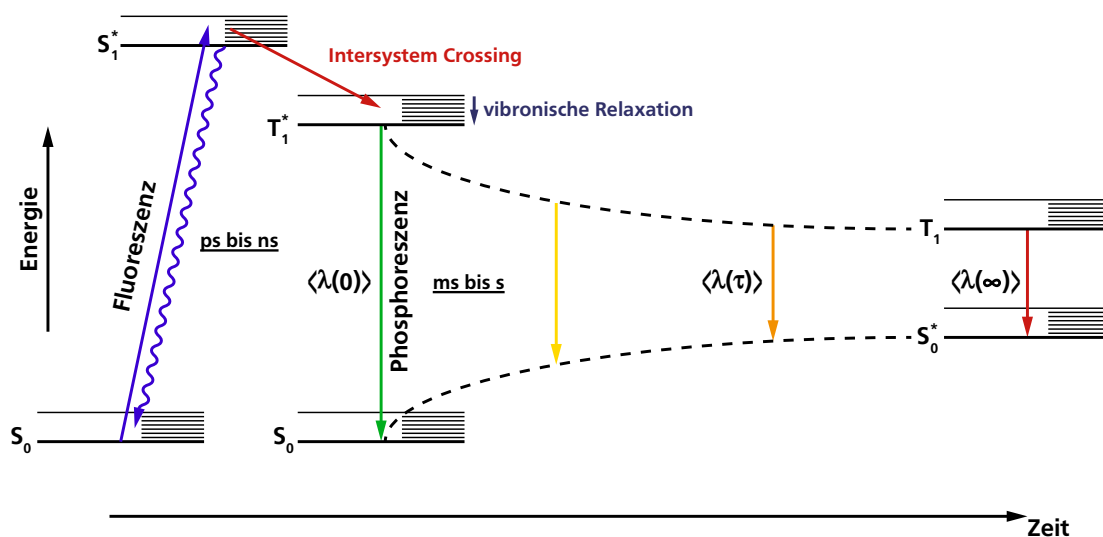


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Farbstoffanregung in der Triplett-Solvatationsdynamik für den Spezialfall $\mu_G < \mu_E$. Der Farbstoff wird auf dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang angeregt und geht durch Spin-Bahn-Kopplung (Intersystem-Crossing, ISC) in den angeregten Triplett-Zustand T_1 über. Innerhalb von T_1 finden innere Umverteilungsprozesse statt, bis das niedrigste vibronische Niveau von T_1 erreicht ist. Durch die Relaxation der Probenmoleküle innerhalb der Solvatationshülle werden die Energieniveaus des Farbstoffes so verschoben, dass die Emissionswellenlänge $\langle \lambda(t) \rangle$ ansteigt. Darstellung nach [70].

Durch Spin-Bahn-Kopplung kann ein Teil der Moleküle in einen Triplett-Zustand übergehen. Die Änderung der Multiplizität wird auch als „Intersystem-Crossing“ (kurz ISC) bezeichnet. Die Effizienz für diesen Prozess steigt, je mehr die Zustände S_1 und T_1 energetisch überlappen. Die Niveaustuktur des Farbstoffes im Rahmen der Triplett-Solvatationsdynamik ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Der Fluoreszenzübergang $S_1 \rightarrow S_0$ kann für die Untersuchung der Dynamik auf kurzen Zeitskalen von sub-Picosekunden bis Nanosekunden genutzt werden. Dieses Zeitfenster ist nach oben durch die Fluoreszenzlebensdauer τ_f der verwendbaren Farbstoffe limitiert [66]. Der Phosphoreszenzübergang $T_1 \rightarrow S_0$ bietet deutlich längere Beobachtungszeiten, da τ_{ph} je nach Farbstoff bis zu einigen Sekunden reicht. Die lange Lebensdauer des angeregten Zustandes erschwert allerdings die Untersuchung bei kürzeren Zeiten, da im Vergleich zur Fluoreszenz deutlich weniger Farbstoffmoleküle in einem festen Zeitintervall zerfallen. Bei einer angestrebten Zeitauflösung von typischerweise $\Delta t/t \leq 5\%$, wird die Belichtungszeit des Detektors für Zeiten $< 100 \mu s$ so kurz, dass die integrierte Phosphoreszenzintensität unter der Detektionsschwelle der Messapparatur liegt. Bei langlebigen Farbstoffen ist daher das beobachtbare Zeitfenster nach unten auf $100 \mu s$ bis $1 ms$ limitiert. Die drei am häufigsten verwendeten Farbstoffe in der Triplett-Solvatationsdynamik sind Naphthalin ($C_{10}H_8$, kurz NA), Chinolin (C_9H_7N , kurz CN) und Chinoxalin ($C_8H_6N_2$, kurz CX). Ihr Dipolmoment $\mu_{G,E}$ im Grund- bzw. Triplett-Zustand und die Quanteneffizienz für den Übergang in den Triplett-Zustand Φ_{ISC} sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Ein hohes

Farbstoff	μ_G	μ_E	$\Delta\mu$	$\Phi_{ISC,Alk.}$	$\Phi_{ISC,KW}$
Naphthalin	0,00 D	0,15 D	0,15 D	0,29	–
Chinolin	2,28 D	2,27 D	–0,01 D	0,50	0,43
Chinoxalin	0,44 D	1,75 D	1,31 D	0,18	0,27

Tab. 3.2: Berechnete Werte für μ_G , μ_E und $\Delta\mu = \mu_E - \mu_G$ der Farbstoffe Naphthalin, Chinolin und Chinoxalin (von R. Richert aus [28] übernommen) sowie die Quanteneffizienz Φ_{ISC} für den Übergang von $S_1 \rightarrow T_1$ (von S. Hadley aus [77] übernommen). Für die Bestimmung von $\Phi_{ISC,alk.}$ wurde ein alkoholisches Lösungsmittel verwendet, während $\Phi_{ISC,KW}$ in Kohlenwasserstoffen gemessen wurde.

Φ_{ISC} ist nicht zwangsweise mit einer hohen Phosphoreszenzintensität verbunden. Obwohl Chinoxalin von den untersuchten Farbstoffen die geringsten Quanteneffizienzen für die Besetzung des Triplett-Zustandes aufweist, emittiert es die intensivste Phosphoreszenz, da seine Phosphoreszenzlebensdauer τ_{ph} deutlich geringer ist als in Chinolin und Naphthalin (siehe Kapitel 5.2).

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde stets vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel ein permanentes Dipolmoment besitzt und der Farbstoff sein Dipolmoment bei Anregung ändert. Dennoch kann sowohl bei Lösungsmitteln ohne permanentes Dipolmoment als auch mit Farbstoffen, bei denen $\Delta\mu \approx 0$ ist, eine zeitabhängige Stokes-Verschiebung beobachtet werden. Verantwortlich hierfür sind beispielsweise strukturelle Scher-Relaxationen im Lösungsmittel. Bei der Anregung des Farbstoffes wird ein elektronischer Zustand besetzt, dessen Ladungsverteilung sich von der Grundzustandskonfiguration unterscheidet. Dies bewirkt eine Veränderung der Bindungswinkel im Farbstoffmolekül, wodurch auch seine mechanische Konfiguration geändert wird. Die Moleküle des Lösungsmittels reagieren auf diese mechanische Verschiebung und bewirken wiederum eine Energieverschiebung der Farbstoffemission. Daher wird für unpolare Systeme auch von mechanischer Solvatationsdynamik gesprochen [78]. Die Amplitude $\Delta\tilde{\nu}_s$ der Energieverschiebung des Farbstoffes fällt allerdings deutlich geringer aus ($\approx 60 \text{ cm}^{-1}$). In Lösungsmitteln mit einem starken Kontrast zwischen der Zeitkonstanten für dielektrische und mechanische Relaxation werden je nach verwendetem Farbstoff in der Triplett-Solvatationsdynamik sehr unterschiedliche Zeitkonstanten gemessen. Somit können durch Variation des Farbstoffes verschiedene Relaxationsmechanismen untersucht werden.

3.3 Verhältnis von Solvation zur Dielektrik

Die schnelle Änderung $\Delta\mu = \mu_E - \mu_G$ des Dipolmoments des Farbstoffes bewirkt eine stufenförmige Änderung des inhomogenen elektrischen Feldes um das Farbstoffmolekül. Dies entspricht der stufenförmigen Störung eines Systems in der klassischen dielektrischen Spektroskopie in der Zeitdomäne [79], bei der das (homogene) elektrische Feld eines Kondensators stufenförmig variiert wird. Die Änderung der Emissionsenergie des Farbstoffes

kann näherungsweise auf die elektrostatische Wechselwirkung zwischen einem permanenten Dipol μ (Farbstoff) und dem ihn umgebenden lokalen elektrischen Feld $E_{\text{loc}}(t)$ über $W = -\mu E_{\text{loc}}(t)$ zurückgeführt werden. Für eine Verknüpfung von Solvationsdynamik und Dielektrik muss eine Beziehung zwischen dem lokalen elektrischen Feld $E_{\text{loc}}(t)$ und den makroskopischen dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels hergestellt werden. Diese werden über die dielektrische Funktion $\epsilon^*(\omega)$ bzw. $\epsilon(t)$ charakterisiert.

Eine Kontinuumsnäherung nach Onsager [80], bei der die mikroskopische Struktur der Flüssigkeit vernachlässigt wird, liefert eine schlechte Abbildung der ersten Solvatationshülle. Sie ist nur dann gültig, wenn die Bestandteile des dielektrischen Körpers viel kleiner sind als alle relevanten Längenskalen. Bei der Kopplung zwischen einem Farbstoffmolekül und dem Lösungsmittel bestimmen die radiale Abhängigkeit der Dipol-Dipol Kopplung und die Inhomogenitäten des elektrischen Feldes die relevanten Längenskalen. Typischerweise sind die Radien der Farbstoff- und Lösungsmittelmoleküle in der Solvationsdynamik nahezu gleich groß. Daher ist eine Anwendung der Kontinuumsnäherung zur Beschreibung der Lösungsmiteleigenschaften nicht gerechtfertigt [28, 81].

Die Theorie der dynamischen „Mean Spherical Approximation“ (d-MSA) [82, 83] ist ein Ansatz, um die Unzulänglichkeiten der Kontinuumsbeschreibung zu beheben. Sie kann jedoch keine Vorhersage über die komplexe Relaxationsdynamik von Flüssigkeiten und ihre Temperaturabhängigkeit treffen. Das Modell beschreibt einen Punktdipol mit Moment μ in einer nicht polarisierbaren harten Kugel mit Durchmesser D , welcher von Lösungsmittelmolekülen mit Punktdipolen in harten Kugeln mit Durchmesser d umgeben ist. Für den Spezialfall $d = D$, d.h. für Farbstoff- und Lösungsmittelmoleküle gleicher Größe, wurden die Integralgleichungen der MSA gelöst [84] und liefern die freie Solvationsenergie $E_s(\epsilon_s)$ für den stationären Zustand:

$$E_s(\epsilon_s) = \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T D^3} \alpha_s(\epsilon_s). \quad (3.2)$$

$\alpha_s(\epsilon_s)$ ist hierbei eine dimensionslose Funktion, welche stark nichtlinear von ϵ_s abhängt [28] und für Systeme mit $d \approx D$ gut durch $\alpha_s(\epsilon_s) \approx \ln(\epsilon_s)/3$ genähert werden kann. Für den Kontinuums Grenzwert $d \rightarrow 0$ erhält man aus der MSA die Vorhersage nach Onsager:

$$E_s^c(\epsilon_s) = \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T D^3} \left(8 \frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} \right). \quad (3.3)$$

Mit Hilfe von $\alpha_s(\epsilon_s)$ lassen sich die optischen Linienformen eines elektronischen Zwei-Niveau-Systems für Absorption [85] und Emission [86] berechnen. Für linearisierte Theorien wie die MSA ergeben sich stets Gaußsche Linienformen mit Varianz σ_{inh}^2 und Zentralposition $\tilde{\nu}_{s,\infty} = \tilde{\nu}_G + \Delta\tilde{\nu}_{s,\infty}$:

$$\Delta \bar{v}_s = \bar{v}_s - \bar{v}_G = \frac{2\mu_E(\mu_G - \mu_E)}{4\pi\epsilon_0 c h D^3} \alpha_s(\epsilon_s) \quad (3.4)$$

$$\Delta \bar{v}_\infty = \bar{v}_\infty - \bar{v}_G = \frac{2\mu_E(\mu_G - \mu_E)}{4\pi\epsilon_0 c h D^3} \alpha_s(\epsilon_\infty) \quad (3.5)$$

$$\sigma_{\text{inh}}^2 = \frac{2(\mu_G - \mu_E)^2 k_B T}{4\pi\epsilon_0 c^2 h^2 D^3} \alpha_s(\epsilon_s). \quad (3.6)$$

Hierin ist $\Delta \bar{v}_{s,\infty}$ die stationäre Verschiebung der Emissionslinie in der Gasphase \bar{v}_G gegen die Emissionslinie in der Lösung $\bar{v}_{s,\infty}$ für den Grenzfall $\epsilon = \epsilon_s$ ($\omega \rightarrow 0, t \rightarrow \infty$) bzw. $\epsilon = \epsilon_\infty$ ($\omega \rightarrow \infty, t \rightarrow 0$) (siehe Gl. (2.41)). Die Positionen der Emissionslinie in der Lösung entsprechen den in der Triplett-Solvatationsdynamik gemessenen Größen $\bar{v}_\infty = \langle \bar{v}(0) \rangle$ und $\bar{v}_s = \langle \bar{v}(\infty) \rangle$. Daraus folgt direkt

$$\Delta \bar{v} = \langle \bar{v}(0) \rangle - \langle \bar{v}(\infty) \rangle = \Delta \bar{v}_\infty - \Delta \bar{v}_s. \quad (3.7)$$

Anschaulich betrachtet, beschreibt $\Delta \bar{v}_\infty$ die instantane Verschiebung der Emissionslinie des Farbstoffes beim Übergang von der Gasphase in das Lösungsmittel und $\Delta \bar{v}_\infty - \Delta \bar{v}_s$ die anschließende langsame Verschiebung aufgrund der Relaxation des Lösungsmittels in der Nähe des Farbstoffes. Für den polaren Farbstoff Chinoxalin wurden die experimentell ermittelten Daten für $\Delta \bar{v}_{s,\infty}$ mit den Vorhersagen der Onsager- und MSA-Theorie für verschiedene Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität verglichen [86]. Dabei zeigte sich nur für die MSA eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

Beim direkten Vergleich zwischen Solvatationsdynamik und dielektrischer Spektroskopie ist das Verhältnis der Korrelationsfunktion $C(t)$ zur dielektrischen Funktion $\epsilon^*(\omega)$ entscheidend. Hierbei zeigt sich erneut eine schlechte Übereinstimmung der Onsager-Theorie [87]. Die MSA-Theorie kann auch hier die experimentellen Ergebnisse mit hoher Genauigkeit wiedergeben, jedoch erst nach Skalierung der Zeitachse mit dem temperaturabhängigen Korrekturfaktor $\sqrt{\epsilon_\infty/\epsilon_s(T)}$. Stattdessen beobachtet man eine gute Übereinstimmung mit der normierten dielektrischen Funktion $\epsilon_n(t)$, welche aus den experimentellen Daten von $\epsilon^*(\omega)$ gewonnen werden kann. Dies widerspricht wiederum der Erwartung, dass die Korrelationszeiten in der Solvatationsdynamik um den Faktor $\epsilon_\infty/\epsilon_s$ gegenüber der dielektrischen Spektroskopie verkürzt sind [87]. Dieser Faktor entspricht gerade dem Verhältnis der Relaxationszeiten der Polarisation bei konstanter Ladung $D(t) = D_0$ bzw. konstantem Feld $E(t) = E_0$ [28], wie bereits in Abschnitt 2.4 erläutert wurde. Bei der Solvatationsdynamik wird bei der Anregung des Farbstoffes dessen elektronische Ladungsverteilung unabhängig von der Polarisation verändert. Daher wird erwartet, dass die Solvatationsdynamik anstelle der dielektrischen Funktion $\epsilon(t)$ dem dielektrischen Modul $M(t)$ folgt [79] und die Korrelationszeiten um den entsprechenden Faktor gegenüber der dielektrischen Funktion skalieren. Ebenso wird in der Solvatationsdynamik stets eine stärkere Abweichung von einem reinen exponentiellen

Zerfall beobachtet als in der Dielektrik. Lediglich für nicht-polare Lösungsmittel ($\epsilon_s \approx \epsilon_\infty$) kann in der Theorie die experimentell beobachtete Gleichheit $C(t) = \epsilon_n(t)$ rekonstruiert werden. Die Solvationsdynamik gibt die dielektrischen Eigenschaften der Probe qualitativ wieder, jedoch ist der quantitative Zusammenhang zwischen $C(t)$ und $\epsilon(t)$ bisher nicht vollständig aufgeklärt [35].

3.4 Einfacher Messaufbau

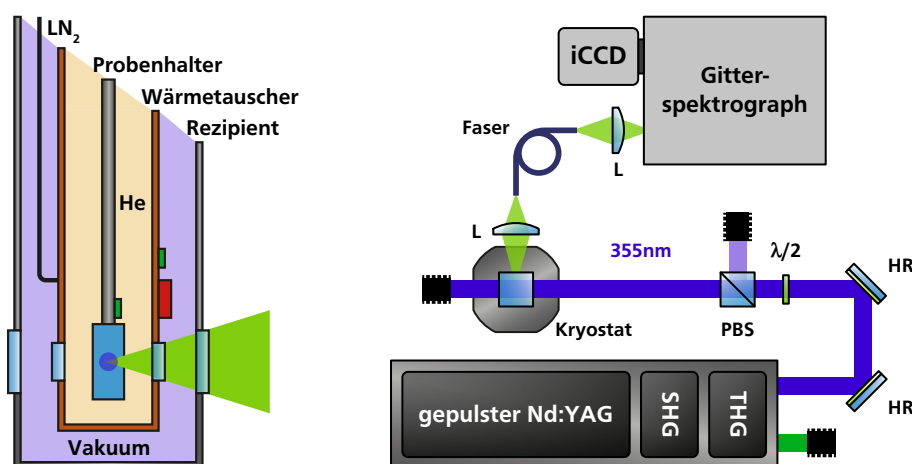


Abb. 3.5: Schematischer Aufbau des Triplet-Solvationsdynamik Experiments in seiner ersten Realisierung. Links: Querschnitt durch den Kontaktgas-Kryostaten. Die Probe wird samt Probenhalter in den kupfernen Wärmetauscher gehängt, welcher mit Helium bei ca. 800 mbar gefüllt wird. Dieser befindet sich wiederum in einem Rezipienten und wird durch ein Hochvakuum von der Außenwelt isoliert. Der Wärmetauscher wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt und über ein Heizelement (rot) temperaturstabilisiert. Die Temperatur von Probe und Wärmetauscher wird mittels zweier Si-Dioden (grün) überwacht. Rechts: Kompletter Aufbau. SHG + THG: Frequenzverdopplung und -verdreifachung, HR: Umlenkspiegel, $\lambda/2$: Halbwellenplatte, PBS: pol. Strahlteiler, L: Linse, iCCD: intensified-CCD Zeilenkamera.

Die erste Realisierung eines Triplet-Solvationsdynamik-Experiments, welche zu Beginn dieser Arbeit aufgebaut wurde, ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Die Anregung der Farbstoffmoleküle erfolgt durch einen Blitzlampen-gepumpten Neodym:YAG-Laser³ mit integrierter Frequenzverdopplung und -verdreifachung. Die maximale Pulsenergie bei 355 nm beträgt 220 mJ, der Strahldurchmesser liegt bei ca. 6 mm. Um ein vorzeitiges Ausbleichen des Farbstoffes zu vermeiden, wird die Pulsenergie über einen variablen Abschwächer auf maximal 2 mJ reduziert. Zwei hochreflektierende Umlenkspiegel leiten die Pulse zur Probe.

³Spitlight 600, Innolas Laser GmbH

Diese befindet sich in einem Kontaktgas-Kryostaten⁴ mit entspiegelten Ein- und Austrittsfenstern. Die Probe wird in eine Quarzglas-Küvette gefüllt, welche wiederum am Probenhalter befestigt ist. Der Probenhalter hängt frei im Wärmetauscher des Kryostaten, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Der Stickstoff wird mittels einer Förderpumpe und eines Nadelventils am Auslass des Kryostaten mit einer einstellbaren, konstanten Rate durch den Wärmetauscher gesaugt. Die Temperaturstabilisierung des Wärmetauschers erfolgt durch ein Heizelement, das durch einen Temperaturregler⁵ gesteuert wird und der konstanten Kühlung entgegenwirkt. Der Wärmetauscher wird nach dem Probeneinbau mehrmals mit Helium gespült, um Kondensation von Wasserdampf und anderen Gasen an den Fenstern zu verhindern und den thermischen Kontakt zwischen der Probe und dem Wärmetauscher zu verbessern. Zwei Silizium-Dioden⁶ messen die Temperatur am Wärmetauscher und am Probenhalter. Über einen Turbopumpstand⁷ wird das Isolationsvakuum ($< 1 \cdot 10^{-6}$ mbar) des Kryostaten erzeugt. Durch die Verwendung eines Kontaktgas-Kryostaten ist es möglich, einen Probentausch im gekühlten Zustand vorzunehmen. Somit können sehr hohe Kühlraten von bis zu 20 K/min erreicht werden.

Das unter 90° zum Laserpuls von der Probe emittierte Licht wird über eine Linse mit $f = 20$ mm in eine flüssigkeitsgefüllte Transportfaser⁸ eingekoppelt und zum Eintrittsspalt eines Czerny-Turner-Gitter-Spektrographen⁹ geführt. Der Spektrograph verfügt über drei Gitter mit 150 Linien/mm, 600 Linien/mm und 1800 Linien/mm, welche auf einem gemeinsamen Gitterturm montiert sind und über die Steuerungssoftware des Spektrographen einzeln angewählt werden können. Der Bandpass der Gitter beträgt 236 nm, 60 nm bzw. 19 nm, die maximale Auflösung liegt bei 0,53 nm, 0,13 nm respektive 0,04 nm¹⁰. Das vom Gitter spektral zerlegte Licht wird durch eine Zeilenkamera¹¹ mit einer Pixelgröße von $13,5 \mu\text{m}$ detektiert. Die Kamera bietet eine minimale Belichtungszeit von < 5 ns und ist von 180 nm bis 850 nm sensitiv. Sie verfügt über einen integrierten digitalen Delay-Generator und kann sowohl intern, als auch extern getriggert werden. Die Datenaufnahme kann über Skriptdateien¹² automatisiert werden. Die Auswertung der Spektren erfolgt teilautomatisiert mit Labview¹³ und gnuplot¹⁴.

3.5 Alternative Farbstoffanregung

Ein Nachteil der Triplett-Solvatationsdynamik gegenüber traditionellen Messmethoden wie Kernspinresonanz und dielektrischer Spektroskopie ist der stark eingeschränkte dynami-

⁴Konti-Kryostat Spekto 4, CryoVac GmbH & Co. KG

⁵Modell 336, Lake Shore Cryotronics, Inc.

⁶Typ DT670A-CU

⁷HiCube 80 Classic, Pfeiffer Vacuum GmbH

⁸Liquid Light Guide (Modell 77566), Newport Spectra-Physics GmbH

⁹Shamrock 500i, Andor Technology Ltd.

¹⁰Herstellerangabe bei $10 \mu\text{m}$ Eintrittsspalt, $13,5 \mu\text{m}$ Pixelgröße, $\lambda = 500$ nm

¹¹iStar 340T 18F-03, Andor Technology Ltd.

¹²in der proprietären Sprache Andor-Basic

¹³National Instruments

¹⁴<http://gnuplot.info/>

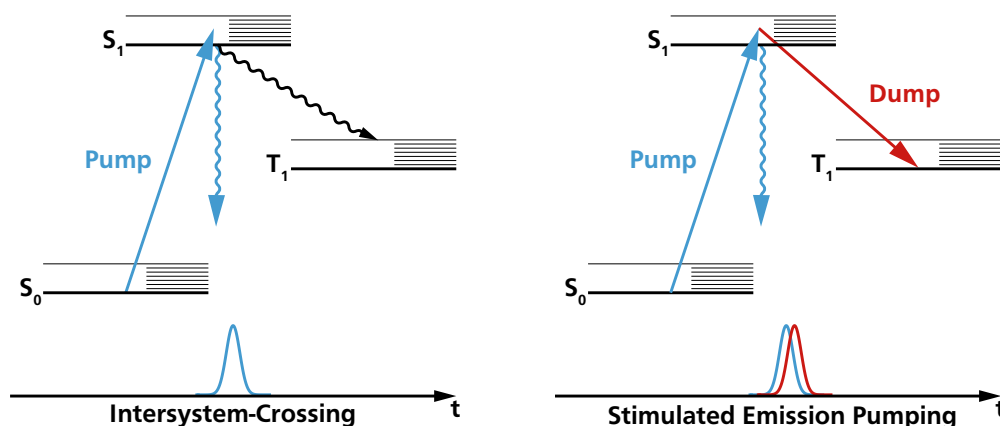


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der verwendeten Anregungsmechanismen. Links: Spontane Besetzung von T_1 über Intersystem-Crossing. Rechts: Stimulierte Besetzung mittels „Stimulated Emission Pumping“.

sche Zeitbereich. Für die standardmäßig verwendeten Farbstoffe Naphthalin, Chinolin und Chinoxalin liegt das beobachtbare Zeitfenster abhängig von Lösungsmittel und Temperatur zwischen $100\ \mu\text{s}$ und einigen Sekunden (siehe Abschnitt 3.2). Zusammen mit der ebenfalls limitierenden Singlett-Solvatationsdynamik (sub-ps bis einige $10\ \text{ns}$) besteht eine Lücke zwischen $100\ \text{ns}$ und $100\ \mu\text{s}$. Diese kann mit Farbstoffen auf Basis von Ruthenium-Komplexen ($\tau_{\text{ph}} \approx \mu\text{s}$) abgedeckt werden [87]. Die Variation des Farbstoffes kann jedoch nicht auf alle Systeme angewendet werden, da teilweise für verschiedene Farbstoffe erhebliche Unterschiede in der Dynamik beobachtet werden [78]. Ein alternativer Ansatz ist die Verbesserung der Transfereffizienz in den Triplett-Zustand. Hierdurch wird zwar nicht die Zerfallsrate des angeregten Triplett-Zustands verändert, aber die höhere Besetzung führt zu einer intensiveren Phosphoreszenz.

Eine Methode zur gezielten Besetzung von Zuständen in atomaren und molekularen Systemen ist das Pumpen stimulierter Emission (engl. Stimulated Emission Pumping, kurz SEP). Sie wurde erstmals 1986 von Charles Hamilton für die hochauflösende Spektroskopie von Molekülen eingesetzt [88]. Hierbei wird zunächst mit einem Laserpuls (dem Pump-Puls) ein angeregter Zustand bevölkert. Durch nahezu gleichzeitige Einstrahlung eines weiteren Laserpulses (dem sog. Dump-Puls) wird der Übergang vom angeregten Niveau in den Zielzustand stimuliert. Der Dump-Puls muss dabei resonant mit dem Übergang vom angeregten in den Zielzustand sein. Durch Abstimmung der Wellenlänge des Dump-Pulses können so gezielt einzelne Vibrationsniveaus in Molekülen bzw. Zeeman-Niveaus in Atomen besetzt werden. Die maximal mögliche Transfereffizienz in den Zielzustand beträgt 25 %. Bei vollständiger Sättigung der beiden Übergänge können nämlich maximal je 50 % Besetzungstransfer erreicht werden. Das Anregungsschema ist für den Spezialfall der Triplett-Solvatationsdynamik in Abbildung 3.6 dargestellt. Auch für SEP gelten die Auswahlregeln für optische Übergänge, so dass Übergänge mit $\Delta s \neq 0$ stark unterdrückt sind. Über die Energie des Dump-Pulses kann dies jedoch ausgeglichen werden. Die Wellenlängen für die beiden Pulse können aus

den Absorptions- und Emissionsspektren der Farbstoffe ermittelt werden. Für Chinoxalin erhält man für den Pump-Puls 320 nm (Maximum der Absorption) und für den Dump-Puls 940 nm (Energiedifferenz zwischen Pump-Puls und Emission). Durch die sehr breiten Energiebänder in dem Farbstoffmolekül ist die Wahl der Wellenlängen jedoch weniger kritisch als in atomaren Systemen.

Der direkte Laserbetrieb um 320 nm wurde zwar in Ce^{3+} dotierten Festkörperlasern demonstriert, jedoch nur mit schlechter Effizienz und unter Einsatz von Excimer-Lasern als Pumpquelle [89–91]. Eine deutlich effizientere Alternative ist die nichtlineare Frequenzkonversion [92] aus langwelligeren Pulsen. Eine Möglichkeit wäre beispielsweise die Frequenzverdoppelung eines gepulsten Farbstofflasers bei 640 nm [93] oder die Frequenzverdreifachung eines Titan:Saphir Lasers bei 960 nm [94]. Letzterer hat deutliche Vorteile in der Handhabung sowie der Effizienz und kann mit dem bereits vorhandenen gepulsten Nd:YAG-Laser bei 532 nm gepumpt werden. Zudem kann auch der Dump-Puls bei 940 nm mit Titan:Saphir erzeugt werden. Excimer-gepumpte Farbstofflaser zwischen 940 nm und 960 nm [95] kommen ebenfalls wegen niedriger Effizienz und der schwierigen Handhabung nicht in Frage. Beide Pulse bei 940 nm und 960 nm müssen für die SEP-Anregung gut aufeinander synchronisiert werden. Bei der Verwendung von zwei getrennten Lasersystemen ist die Synchronisation mit Schwankungen < 1 ns sehr aufwendig, da die Buildup-Zeiten (Zeitspanne zwischen Einschalten der Pumpe und der Laseremission) beider Systeme auf Nanosekundenskala fluktuieren können. Zudem wären zwei unabhängige Pumplaser nötig. Daher wurde in dieser Arbeit ein alternativer Ansatz verfolgt. Da beide Wellenlängen mit Titan:Saphir erzeugt werden können, wurde ein regenerativer Verstärker aufgebaut, welcher die gleichzeitige Verstärkung beider Wellenlängen im selben aktiven Medium erlaubt. Dadurch werden die Pulse bei beiden Wellenlängen stets simultan erzeugt. Das Lasersystem wird im folgenden Kapitel 4 im Detail beschrieben.

Kapitel 4

Regenerativer Titan:Saphir-Verstärker

Nach der ersten Erprobungsphase mit dem Messaufbau aus Kapitel 3.4 wurde mit der Erweiterung des Lasersystems für die Farbstoffanregung begonnen. Für die Erzeugung von Nanosekunden-Pulsen bei den benötigten Wellenlängen von 320 nm und 940 nm kommt ein regenerativer Ti:Saphir-Verstärker zum Einsatz, welcher gleichzeitig bei 940 nm und 960 nm betrieben wird. Die Pulse bei 960 nm werden anschließend durch nichtlineare Frequenzkonversion zu 320 nm umgewandelt, während die 940 nm Pulse direkt genutzt werden können.

Der Verstärker bietet im Gegensatz zu zwei getrennten Lasersystemen einige Vorteile. Durch die simultane Verstärkung beider Wellenlängen ist stets gewährleistet, dass auch die verstärkten Pulse gleichzeitig erzeugt werden. Die Schwankungen des zeitlichen Pulsabstandes zwischen beiden Wellenlängen liegen unterhalb einer Nanosekunde. Bei zwei getrennten Lasersystemen können die jeweiligen Buildup-Zeiten bereits um mehrere Nanosekunden schwanken, wodurch eine Synchronisation beider Pulse stark erschwert wird. Zudem müssen die unterschiedlich langen Buildupzeiten über große Verzögerungsstrecken oder über den Einsatz von zwei getrennten Pumplasern ausgeglichen werden.

Vorarbeiten

Die Erzeugung synchroner Nanosekunden-Pulse bei zwei Wellenlängen in einem regenerativen Titan:Saphir-Verstärker wurde erstmals von Tian et. al. demonstriert [96]. Dieses System wurde bei 761 nm und 789 nm betrieben und durch vier Blitzlampen gepumpt. Aufgrund der relativ kurzen Lebensdauer des angeregten Laserniveaus in Ti:Saphir musste die Schaltzeit der Blitzlampen drastisch verkürzt werden. Um die Strahlung der stabförmigen Blitzlampen effektiv zu nutzen, wurde ein sehr großer Kristall (15 cm Länge bei 8 mm Durchmesser) verwendet. Dies hatte ein schlechtes transversales Strahlprofil zur Folge. Eine stark modifizierte Variante dieses Aufbaus wurde von Alexander Bertz in der AG Walther bereits realisiert [97]. Auch hier wurden Pulse bei 761 nm und 789 nm generiert. Als Pumpquelle wurde jedoch ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser verwendet. Hiermit konnten mit einem 15 mm langen Kristall mit $(5 \times 5) \text{ mm}^2$ Kantenlänge bis zu 7 mJ bei einem nahezu gaußförmigen Strahlprofil produziert werden.

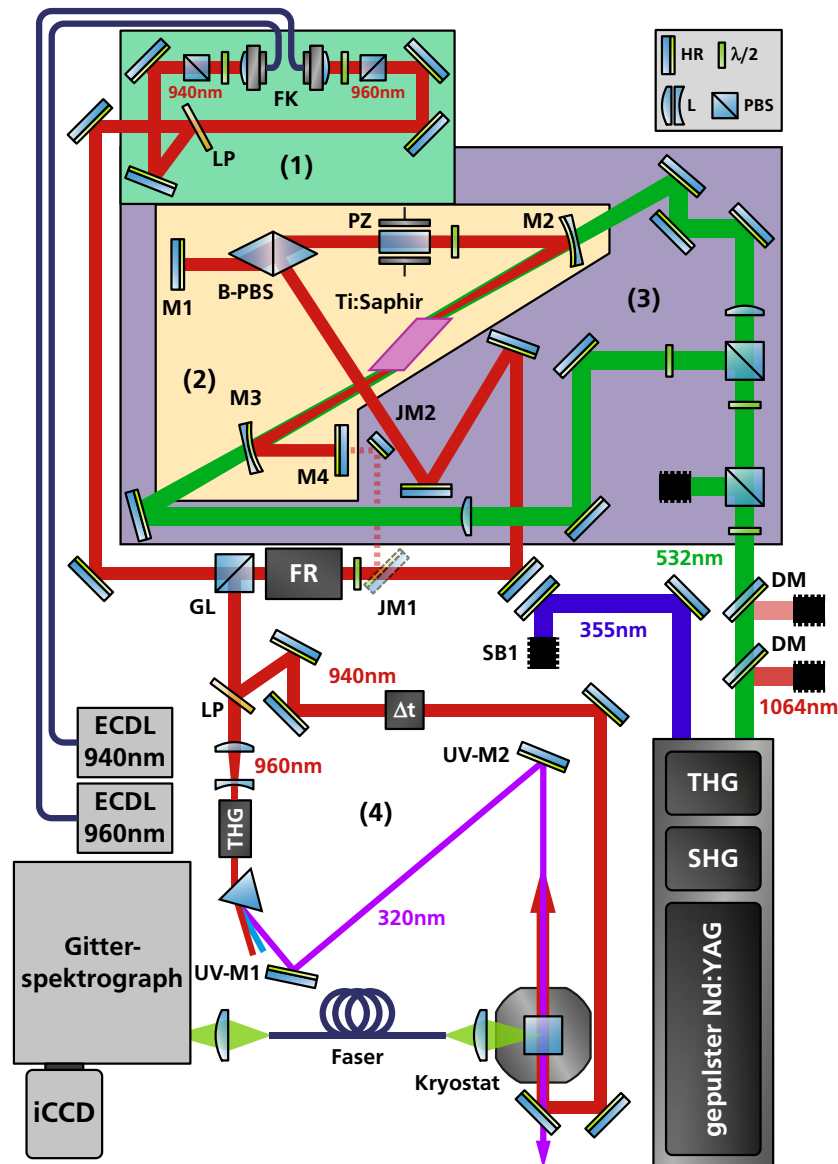


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des erweiterten Triplet-Solvationsdynamik-Experiments. Der Aufbau unterteilt sich in Seedauskopplung und -überlagerung (1, grün), Verstärkerresonator (2, orange), Pumpeinkopplung (3, violett) und Frequenzkonversion (4). Der Farbstoff kann auch weiterhin durch Umklappen von UV-M2 und SB1 mit 355 nm angeregt werden. FK: Faserkollimator, LP: Langpassfilter, GL: Glan-Laser-Polarisator, FR: Faraday-Rotator, M1 bis M4: Resonatorspiegel, B-PBS: Brewster-Polarisator, PZ: Pockelszelle, JM: Justagespiegel, THG: Frequenzverdreifung, Δt : Verzögerungsstrecke, UV-M: UV-Spiegel, HR: Umlenkspiegel, L: Linse, PBS: polarisierender Strahlteiler, $\lambda/2$: Halbwellenplatte, DM: Dichroitischer Spiegel, SB: Strahlblocker.

Überblick über das Gesamtsystem

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Lasersystem ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Es unterteilt sich in vier Zonen: Seedüberlagerung, Verstärkerresonator, Pumpeinkopplung und Frequenzkonversion. Diese werden in den folgenden Abschnitten getrennt beschrieben. Das System aus [97] wurde in wesentlichen Punkten weiter entwickelt, sodass trotz der geringeren Verstärkung von Ti:Saphir bei 940 nm und 960 nm ähnlich hohe Pulsenergien wie bei 761 nm und 789 nm erreicht werden. Der nun 25 mm lange Ti:Saphir-Kristall wird über beide Endfacetten gepumpt, wodurch mehr Pumpenergie im Kristall deponiert werden kann. Zudem wurde die Justagestrategie für die Einkopplung der Seedstrahlung in den Verstärker optimiert, wodurch die Verstärkung von Spontanemission unterdrückt werden konnte.

4.1 Titan:Saphir als Lasermedium

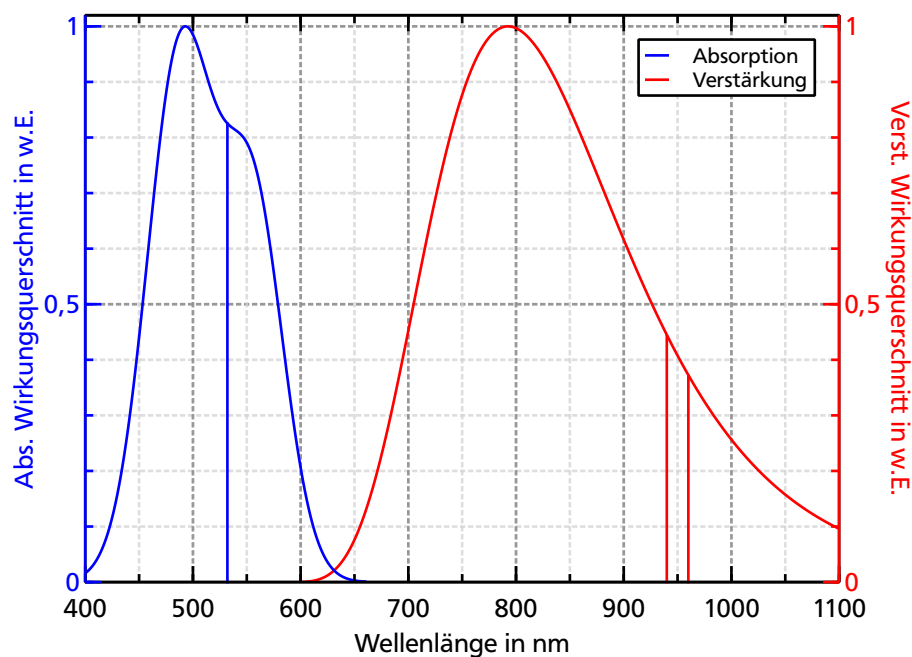


Abb. 4.2: Normiertes Absorptions- (blau) und Verstärkungsspektrum (rot) von Ti^{3+} in Saphir für π -Polarisation. Die Linien markieren die verwendeten Pump- und Seed-Wellenlängen. Kurven berechnet aus [95, 98, 99].

Die erste Verwendung eines mit Ti^{3+} -Ionen dotierten Saphir-Kristalls (Al_2O_3) als aktives Lasermedium wurde 1986 von Moulton beschrieben [99]. Seitdem hat sich Ti:Saphir als eines der wichtigsten Festkörper-Lasermedien etabliert. Sein Alleinstellungsmerkmal ist

der extrem große Verstärkungsbereich von 660 nm bis 1100 nm mit einem Maximum bei 800 nm [100]. Hierdurch ist Ti:Saphir prädestiniert für die Konstruktion weit abstimmbarer Lasersysteme, die Erzeugung und Verstärkung kurzer Pulse im Pikosekunden- [101] und Femtosekunden-Bereich [102, 103] sowie als Basis für Frequenzkämme [104]. Durch nicht-lineare Frequenzkonversion kann der abdeckbare Spektralbereich weiter gesteigert werden [94, 105].

Ti:Saphir kann im Bereich von 400 nm bis 600 nm gepumpt werden (siehe Abbildung 4.2). Das Absorptionsspektrum kann durch zwei Gaußkurven bei 488 nm ($\Delta\lambda \approx 31$ nm) und 556 nm ($\Delta\lambda \approx 29$ nm) gut beschrieben werden [98]. Typischerweise kommen frequenzverdoppelte Nd:YAG/YLF-Laser bei 532 nm bzw. 523 nm als Pumpquelle zum Einsatz, aber auch Ar⁺-Laser (514 nm), Kupferdampf-Laser (510 nm) [102] oder Blitzlampen [96] kommen in Frage. Die Lebensdauer des angeregten Laserniveaus beträgt bei Raumtemperatur 3,2 μ s. Für einen gepulsten Betrieb werden daher typischerweise gütegeschaltete Nd:YAG/YLF-Laser mit Pulsdauern im Nanosekunden-Bereich verwendet.

Die spektralen Eigenschaften von Ti:Saphir-Kristallen werden stark durch die Dotierung und das verwendete Herstellungsverfahren beeinflusst. Eine Maßzahl für die Qualität von Ti:Saphir ist die sog. Figure-of-Merit

$$\text{FOM} = \frac{\alpha_{532}}{\alpha_{800}}. \quad (4.1)$$

Sie beschreibt die Reabsorption der Emission durch Verunreinigungen mit Ti⁴⁺-Ionen. Typische Werte liegen zwischen 100 und 300, können aber auch deutlich höher (> 1000) liegen [106]. Der in dieser Arbeit verwendete Kristall¹⁵ hat laut Hersteller eine FOM > 350 und einen Absorptionskoeffizienten von $1,4 \text{ cm}^{-1}$. Die zu verstärkenden Wellenlängen von 940 nm und 960 nm liegen bereits relativ weit vom Verstärkungsmaximum entfernt. Wie in Abbildung 4.2 zu erkennen ist, beträgt der Wirkungsquerschnitt für die stimulierte Emission bei diesen Wellenlängen nur 44 % bzw. 37 % vom Maximalwert.

4.1.1 Seed-ECDL und Seed-Einkopplung

Die Seedstrahlung für den regenerativen Verstärker wird in zwei Diodenlasern mit zusätzlichem externen Resonator (sog. **External Cavity Diode Laser**, kurz **ECDL**) erzeugt [107]. Der Aufbau der beiden ECDL ist identisch und in Abbildung 4.3 gezeigt. Das mechanische Grundgerüst ist eine Eigenkonstruktion und wurde in der hauseigenen feinmechanischen Werkstatt des Instituts für angewandte Physik der TU Darmstadt gefertigt. Die beiden Laserdioden emittieren freilaufend bei 943 nm¹⁶ und 963 nm¹⁷. Der divergente Ausgangsstrahl der Dioden wird mit einer asphärischen Kollimationslinse (KL) kollimiert und durch eine Viertelwellenplatte ($\lambda/4$) geleitet. Anschließend trifft der Strahl auf ein Reflexionsgitter (G)

¹⁵ Abmessungen ($5 \times 5 \times 25$) mm³, GT Crystal Systems, bezogen über Döhner Elektrooptik GmbH

¹⁶ RLT940-300GS, Roithner Lasertechnik

¹⁷ LD-0975-0400-1, TOPTICA Photonics AG

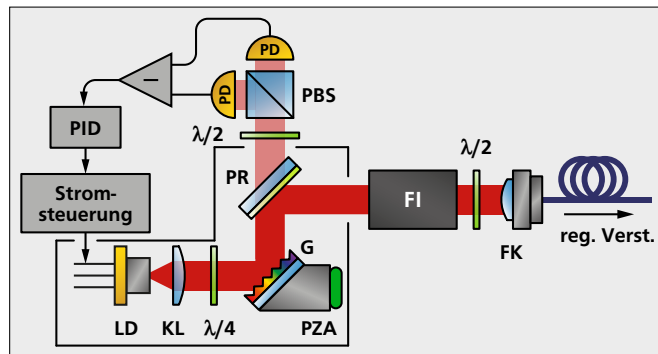


Abb. 4.3: Schematische Aufbauskinne der Seed-ECDL. LD: Laserdiode, KL: Kollimationslinse, $\lambda/4$, $\lambda/2$: Halb- bzw. Viertelwellenplatte, G: Gitter, PZA: Piezoaktor, PR: Teildurchlässiger Spiegel, PBS: polarisierender Strahlteiler, PD: Photodiode, —: Diff. Elektronik, PID: PID-Regler, FI: Faradayisolator, FK: Faserkoppler.

mit 1500 Linien/mm. Das Gitter ist auf einem Piezoaktor (PZA) montiert. Der Winkel des Gitters zum Strahl wird über dessen Halter so eingestellt, dass die 1. Beugungsordnung gerade in die Diode zurückreflektiert wird (Littrow-Konfiguration). Durch die spektral selektive Rückkopplung kann die Wellenlänge des ECDL durch Variieren des Gitterwinkels über das gesamte Verstärkungsspektrum der Dioden durchgestimmt werden. Im Ausgangsstrahl des ECDL sind der direkt reflektierte Strahl und die -1. Beugungsordnung überlagert. Ein am Gitterhalter befestigter Strahlteiler leitet ca. 90 % der Ausgangsleistung zur Transferfaser. Der am Strahlteiler transmittierte Teil der Seedstrahlung wird in einer Polarisationspektroskopie bestehend aus Halbwellenplatte ($\lambda/2$) und polarisierendem Strahlteiler (PBS) von zwei Photodioden detektiert. Die resonatorinterne Viertelwellenplatte dient gemeinsam mit der Polarisationspektroskopie zur Erzeugung eines Fehlersignals, welches über einen PID-Regler (PID) die beiden Resonatoren der ECDL (interner Resonator der Diode und externer Resonator zwischen Diode und Gitter) miteinander koppelt. Eine detaillierte Beschreibung dieses Locking-Verfahrens findet sich in [108, 109]. Durch die aktive Kopplung der Resonatoren im ECDL können sehr große modensprungfreie Durchstimmbereiche realisiert werden [110]. Um die Dioden vor Rückreflexen von der Transferfaser und dem regenerativen Verstärker zu schützen, ist zwischen ECDL und Faserkoppler (FK) ein Faraday-Isolator (FI) mit ca. -39 dB Isolation verbaut. Vor der polarisationserhaltenden Transportfaser wird die Polarisationsrichtung der Seedstrahlung über eine Halbwellenplatte angepasst. Bis zu 50 % der Ausgangsleistung hinter dem FI können in die Faser eingekoppelt werden.

Die Seedstrahlen werden am Verstärkeraufbau (siehe Abbildung 4.1, Zone 1) über zwei Faserkollimatoren mit $f = 11$ mm ausgekoppelt und kollimiert. Die Leistung kann in beiden Strahlen jeweils über eine Halbwellenplatte und einen polarisierenden Strahlteiler reguliert werden. Die dabei am Strahlteiler reflektierten Strahlen können über zwei Fasern zu einem Wellenlängenmessgerät geleitet werden. Über je zwei Umlenkspiegel kann die Strahl-lage der beiden Seedstrahlen unabhängig voneinander justiert werden. Zur Überlagerung

der Seedstrahlen dient ein schmalbandiger Interferenz-Langpassfilter¹⁸ mit einer steilen Transmissionskante bei 950 nm. Der Seedstrahl wird durch einen Glan-Laser-Polarisator, einen abstimmbaren Faraday-Rotator¹⁹ und eine Halbwellenplatte geleitet. Über einen im Brewster-Winkel geschnittenen Calcit-Polarisator²⁰ wird die Seedstrahlung in den Verstärkerresonator eingekoppelt. Glan-Laser-Polarisator, Faraday-Rotator und Brewster-Polarisator wirken gemeinsam wie ein Faraday-Isolator. Die aus dem Verstärker ausgekoppelten Pulse werden somit am Glan-Laser-Polarisator reflektiert und vom entgegenkommenden Seedstrahl getrennt.

4.1.2 Verstärkerresonator

Der lineare Verstärkerresonator in Z-Form wird von vier Spiegeln (M1 bis M4, siehe Abbildung 4.1, Zone 2) gebildet. Er ist 1,43 m lang, was einem freien Spektralbereich von ca. 105 MHz entspricht. Der Titan:Saphir-Kristall ist mittig im diagonalen Arm zwischen M2 und M3 positioniert. Er wird über ein Peltier-Element und einen Regler temperaturstabilisiert. Um Reflexionsverluste am Kristall zu vermeiden, sind seine Facetten im Brewster-Winkel von $60,4^\circ$ geschnitten. Zusätzlich zum Kristall befinden sich noch eine Halbwellenplatte (Zero-Order für 950 nm), eine Pockelszelle²¹ und der bereits erwähnte Brewster-Polarisator im Resonator. Pockelszelle und Halbwellenplatte sind für die Seedwellenlängen antireflexbeschichtet. Die Spiegel M1 bis M3 sind hochreflektierend für die Seedwellenlängen. Die Reflektivität von Spiegel M4 beträgt 99,8 % bei 960 nm, 99 % bei 940 nm und fällt für kürzere Wellenlängen stark ab. Somit wirkt er dem Unterschied in der Verstärkung der beiden Seedwellenlängen entgegen und unterdrückt gleichzeitig die spontane Emission bei Wellenlängen am Verstärkungsmaximum von Ti:Saphir (siehe Abschnitt 4.1). M2 und M3 sind zusätzlich hochtransmittiv für 532 nm und werden zur Pumpeinkopplung genutzt. Sie sind mit einem Radius von -5 m gekrümmt. Ihre Rückseiten sind für 532 nm antireflexbeschichtet. M1 und M4 sind plan. Dadurch wird die TEM₀₀-Mode bevorzugt geführt, was zu einem gaußförmigen Strahlprofil des Verstärkers führt.

Abbildung 4.4 zeigt die Funktionsweise des regenerativen Verstärkers. Vor Eintreffen des Pumpulses auf den Ti:Saphir-Kristall (a) ist die Hochspannung der Pockelszelle ausgeschaltet. Die am Brewster-Polarisator in den Resonator reflektierte Strahlung ist senkrecht zur Resonatorebene polarisiert (\odot), passiert die Pockelszelle unverändert und wird an der Halbwellenplatte um 90° gedreht (\updownarrow), um Reflexe am Kristall zu minimieren. Auf dem Rückweg dreht die Wellenplatte die Polarisation wieder in den \odot -Zustand und der Seed verlässt den Resonator am Brewster-Polarisator, ohne den oberen Endspiegel zu erreichen. Der Resonator ist offen. In diesem Zustand kann die Seedstrahlung eingekoppelt bzw. die verstärkten Pulse können ausgekoppelt werden.

Mit Eintreffen des Pumpulses, wenn sich also eine Besetzungsinversion im Ti:Saphir-Kristall ausgebildet hat, wird die Hochspannung der Pockelszelle eingeschaltet (b). Sie wirkt wie

¹⁸SEM-LP02-980RU-25, Semrock, Inc.

¹⁹FI-930-55C, Qioptiq

²⁰MGLBAS10, Karl Lambrecht Corp.

²¹Modell 5046E, Lasermetrics

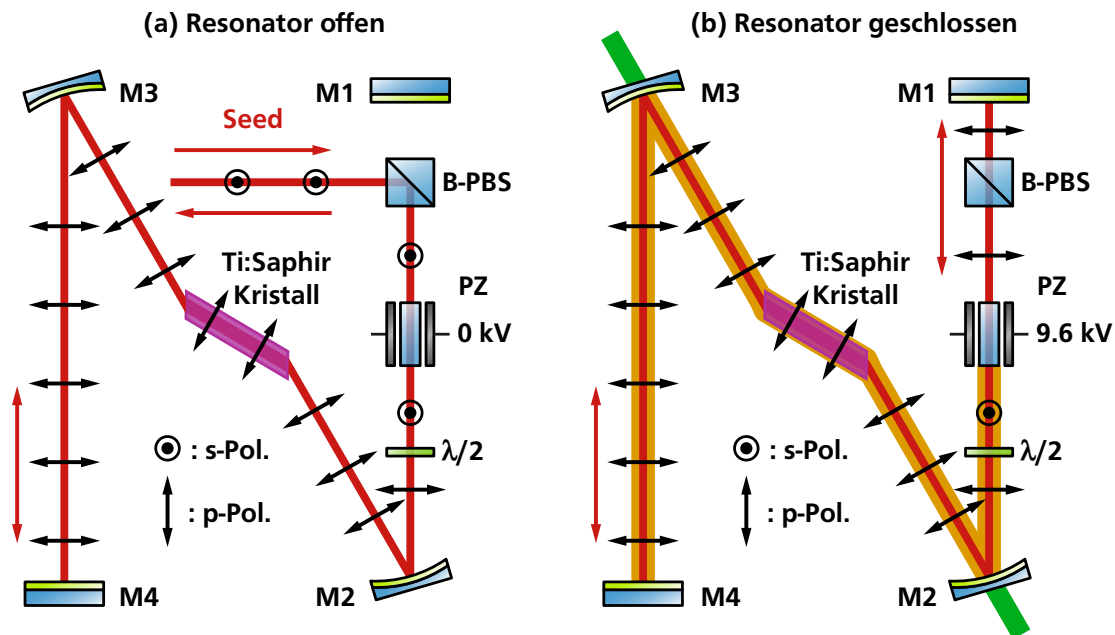


Abb. 4.4: Funktionsskizze des regenerativen Verstärkers. (a): Vor Eintreffen des Pumpulses ist die Hochspannung der Pockelszelle (PZ) ausgeschaltet. Die senkrecht zur Resonatorebene polarisierten Seedstrahlen werden am Brewster-Polarisator (B-PBS) reflektiert und verlassen nach der Reflexion am Endspiegel M4 den offenen Resonator wieder. (b): Trifft der Pumpstrahl (grün) auf den Kristall, wird die Hochspannung der Pockelszelle auf 9,6 kV geschaltet (Halbwellenspannung), wodurch der orange unterlegte Teil der Seedstrahlung im Resonator zwischen M1 und M4 eingeschlossen wird. Nach Erreichen der maximalen Pulsenergie wird die Pockelszelle wieder ausgeschaltet und ein Puls ausgekoppelt.

eine schaltbare Wellenplatte und dreht die Polarisation der Seedstrahlung von \odot nach \uparrow . Hierdurch wird der Teil der Seedstrahlung, welcher sich zwischen Pockelszelle und Endspiegel M4 befindet, im Resonator eingefangen. Die Güte des Resonators wird analog zum Q-Switching [111] erhöht. Dieser Seedpuls läuft nun mehrfach durch den Ti:Saphir-Kristall und wird verstärkt. Ist die Besetzungsinversion im Kristall abgebaut, wird die Hochspannung der Pockelszelle ausgeschaltet und der verstärkte Puls verlässt den Resonator im \odot -Zustand. Dieses Heruntersetzen der Resonatorgüte wird auch als Cavity-Dumping bezeichnet [112]. Der Zeitraum zwischen Eintreffen des Pumpulses und dem Erreichen der maximalen Ausgangsenergie wird als Buildup-Zeit bezeichnet. Sie sinkt mit steigender Pumpenergie, bis ein von Verstärkung und Verlusten abhängiges Minimum erreicht ist. Die Schaltdauer der Pockelszelle, das sog. Gate wird an der Hochspannungsversorgung über ein Potentiometer für die jeweilige Pumpenergie von Hand fest eingestellt und sollte stets genau der Buildup-Zeit entsprechen. Diese Abfolge von Q-Switching und Cavity-Dumping ist charakteristisch für regenerative Verstärker.

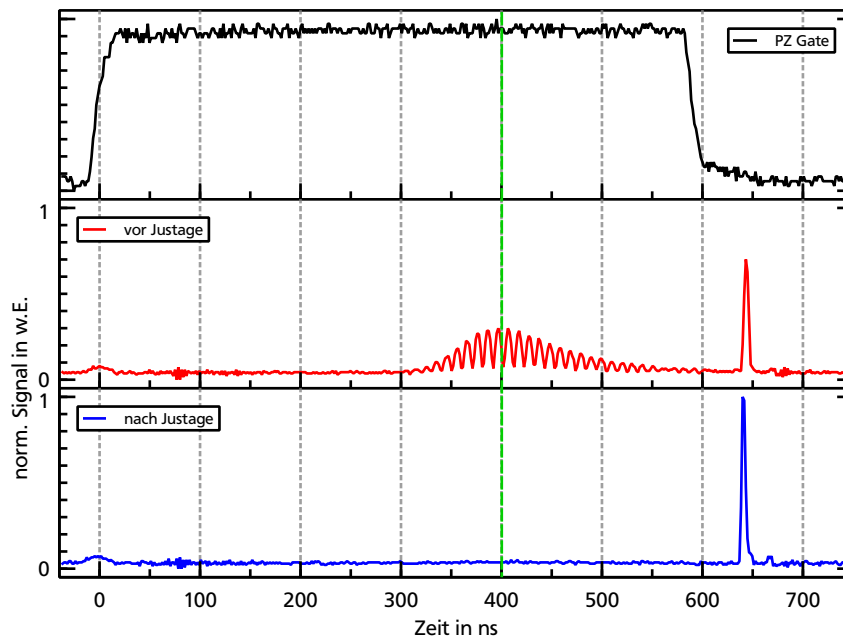


Abb. 4.5: Lecklicht des Verstärkes hinter dem Glan-Laser-Polarisator, aufgenommen bei zu langem Pockelszellen-Gate. Der Pumpimpuls ist bei $t = 0$ zu erkennen. Die Signale wurden auf die blaue Kurve normiert. Oben: Pockelszellen-Gate. Mitte: Lecklichtsignal im Verstärkerausgang vor der Justage (rot). Die Periode der Modulation im Signal entspricht der Umlaufzeit im Resonator von 9,6 ns. Das Maximum der Einhüllenden bei 400 ns (grüne Linie) markiert den idealen Zeitpunkt für das Öffnen des Resonators. Die große Modulationstiefe deutet auf eine sehr gute ASE-Unterdrückung hin. Unten: Lecklichtsignal nach Optimierung von Pockelszellenspannung und Halbwellenplatte (blau). Es sind keine zusätzlichen Verluste vor dem Öffnen des Resonators zu erkennen. Die Ausgangsenergie ist im Vergleich zur roten Kurve deutlich erhöht.

Die Schaltzeit der Pockelszelle ist mit < 4 ns kürzer als die Umlaufzeit im Resonator von ca. 9,6 ns. Daher ist auch der Seedpuls kürzer als ein Resonatorumlauf, wodurch die Ausbildung longitudinaler Moden unterdrückt wird. Somit können bei geeigneter Wahl der optischen Komponenten nahezu beliebige Wellenlängenkombinationen innerhalb der Verstärkungsbandbreite von Ti:Saphir als Seed verwendet und simultan verstärkt werden.

Die optimalen Einstellungen für Pockelszellenspannung und Halbwellenplatte werden im gepumpten Zustand bestimmt. Hierzu wird eine Pumpenergie oberhalb des Schwellwertes für den Verstärkerbetrieb eingestellt und der Verstärker geseedet. Das Gate der Pockelszelle wird deutlich länger gewählt als nötig. Über eine schnelle Photodiode²² (Avalanche Photo Diode, kurz APD) wird der zeitliche Verlauf der verstärkten Pulse hinter dem Glan-Laser-Polarisator

²²SAR500S3 mit Hochspannungsmodul ABC550-04, Laser Components

(GL) beobachtet (siehe Abbildung 4.5). Bei nicht optimaler Einstellung von Hochspannung und Halbwellenplatte ist im Verstärkerausgang noch vor Öffnen des Resonators eine periodische Abfolge von Pulsen zu erkennen, da bei jedem Umlauf ein Teil des Strahlungsfeldes aus dem Resonator entweicht. Die Periode des Pulszugs entspricht gerade der optischen Weglänge für einen kompletten Umlauf im Resonator. Der Abstand zwischen Pumpuls und dem Maximum des Pulszugs entspricht der Buildup-Zeit des Verstärkers. Nach Erreichen des Maximums fällt das Signal wieder ab, da die Verluste im Resonator größer sind als die Verstärkung. Am Ende des Pockelszellen-Gates wird das restliche Licht als einzelner Puls aus dem Resonator ausgekoppelt. Die große Modulationstiefe im Lecklicht des Resonators ist ein Indikator für eine gute Seedjustage und eine starke Unterdrückung von verstärkter Spontanemission (engl. Amplified Spontaneous Emission, ASE [113]). Durch abwechselnde Optimierung von Pockelszellenspannung und Halbwellenplatte können die Verluste des Resonators nahezu komplett eliminiert und die Ausgangsenergie des Verstärkers deutlich gesteigert werden.

4.1.3 Pumplaser

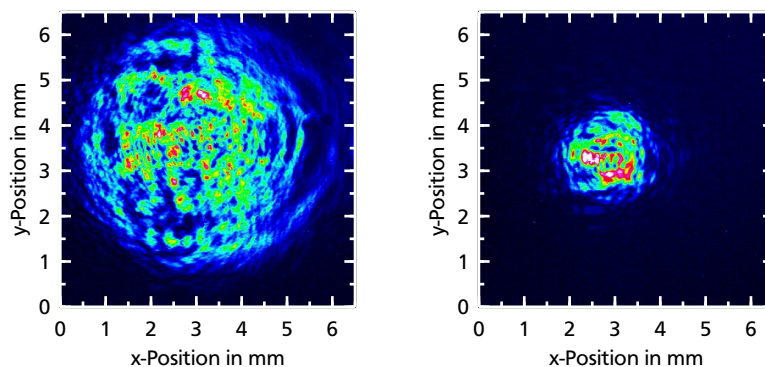


Abb. 4.6: Strahlprofile des Pumplasers bei 532 nm. Links: Strahlprofil direkt am Ausgang des Laserkopfes. Rechts: Strahlprofil 10 cm vor dem Titan:Saphir-Kristall nach Durchlaufen der $f = 750$ mm Sammellinse. Der Abstand zwischen beiden Messpunkten beträgt ca. 95 cm.

Als Pumpe für den regenerativen Verstärker wird die zweite Harmonische des bereits in Abschnitt 3.4 erwähnten gepulsten Nd:YAG-Lasers verwendet. Bei 532 nm stehen bis zu 500 mJ zur Verfügung, die Pulsdauer beträgt ca. 8 ns. Die mittleren Pumpenergieschwankungen liegen bei ca. 2,5 %. Der Pumpstrahl hat einen Durchmesser von 6 mm und das Profil entspricht einer TEM_{∞} -Mode mit der dafür charakteristischen Ringstruktur (siehe Abbildung 4.6). Die im Strahl noch vorhandenen Anteile bei 1064 nm werden von zwei Kurzpassfiltern herausreflektiert und geblockt. Anschließend kann durch zwei variable Strahlteiler die Pumpenergie abgeschwächt und auf die beiden Pumparme aufgeteilt werden. Die

Polarisation wird in beiden Pumparmen parallel zur Resonatorebene eingestellt, da so die Reflexionsverluste an den Kristallfacetten minimiert werden und eine stärkere Absorption im Ti:Saphir-Kristall erreicht wird [99]. Um die Pumpeffizienz zu steigern, werden beide Pumpstrahlen über je eine plan-konvex Linse mit $f = 750 \text{ mm}$ ca. 15 cm hinter den Kristall fokussiert. Der Pumpstrahldurchmesser beträgt vor dem Kristall ca. 2 mm und ist somit etwas größer als die Resonatormode mit 1,5 mm Durchmesser.

4.1.4 Frequenzkonversion zu 320 nm

Die aus dem Verstärker kommenden, synchronen Pulse bei 940 nm und 960 nm werden an einem weiteren Interferenz-Langpassfilter²³ getrennt (siehe Abbildung 4.1, Zone 4). Die 940 nm Pulse werden über eine variable Verzögerungsstrecke direkt zum Kryostaten geleitet. Die 960 nm Pulse werden in zwei nichtlinearen Kristallen zu 320 nm konvertiert. Ein 3:1 Galilei-Teleskop verkleinert den Strahldurchmesser (FWHM) auf ca. 400 μm , um die Intensität der Pulse und somit die Konversionseffizienz zu steigern. Im ersten Konversionsschritt wird in einem Lithium-Triborat Kristall²⁴ (LBO) [114, 115] eine Frequenzverdopplung (SHG) zu 480 nm durchgeführt. Erste und zweite Harmonische werden anschließend in einem Beta-Barium-Borat Kristall²⁵ (BBO) [116–118] über eine Summenfrequenzmischung (SFG) zu 320 nm kombiniert. In beiden Kristallen wird ein Typ I-Prozess verwendet, um die Konversionseffizienz zu maximieren. Daher wird die Polarisation der ersten und zweiten Harmonischen zwischen den Kristallen über eine Zwei-Wellenlängen Verzögerungsplatte²⁶ wieder parallel zueinander ausgerichtet. Die verschiedenen Harmonischen werden über ein CaF_2 -Dispersionsprisma getrennt. Die dritte Harmonische bei 320 nm wird zum Kryostaten geleitet und dort mit den 940 nm Pulsen überlagert.

4.2 Experimentelle Ergebnisse

4.2.1 Seed-ECDL

Die Seed-Dioden emittieren im freilaufenden Betrieb ca. 300 mW bei 940 nm und ca. 470 mW bei 960 nm. Im ECDL-Betrieb verbleiben davon noch 200 mW respektive 320 mW. Um die Lebensdauer der Diode zu verlängern wird der Betriebsstrom des 960 nm-Seedlasers auf maximal 380 mA limitiert, wodurch auch hier ca. 200 mW zur Verfügung stehen. Die Leistungskennlinien der beiden Seedlaser, sowie deren Strahlprofile nach der Kollimation sind in Abbildung 4.7 gezeigt. Beide Dioden zeigen ein für Laserdioden typisches linienförmiges Strahlprofil mit Achsenverhältnissen von 4:1 und 2:1. Bis zu 50 % der Ausgangsleistung der ECDL kann in die Transferfasern eingekoppelt werden. Im Verstärkerresonator stehen bei beiden Seedwellenlängen bis zu 50 mW vor dem Titan:Saphir-Kristall bereit.

²³SEM-LP02-980RU-25, Semrock, Inc.

²⁴ LiB_3O_5 , Abmessungen $(4 \times 4 \times 10) \text{ mm}^3$, Cstech, Inc.

²⁵ $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, Abmessungen $(4 \times 4 \times 7) \text{ mm}^3$, Cstech, Inc.

²⁶ $\lambda/2$ -Verzögerung bei 480 nm und λ -Verzögerung bei 960 nm

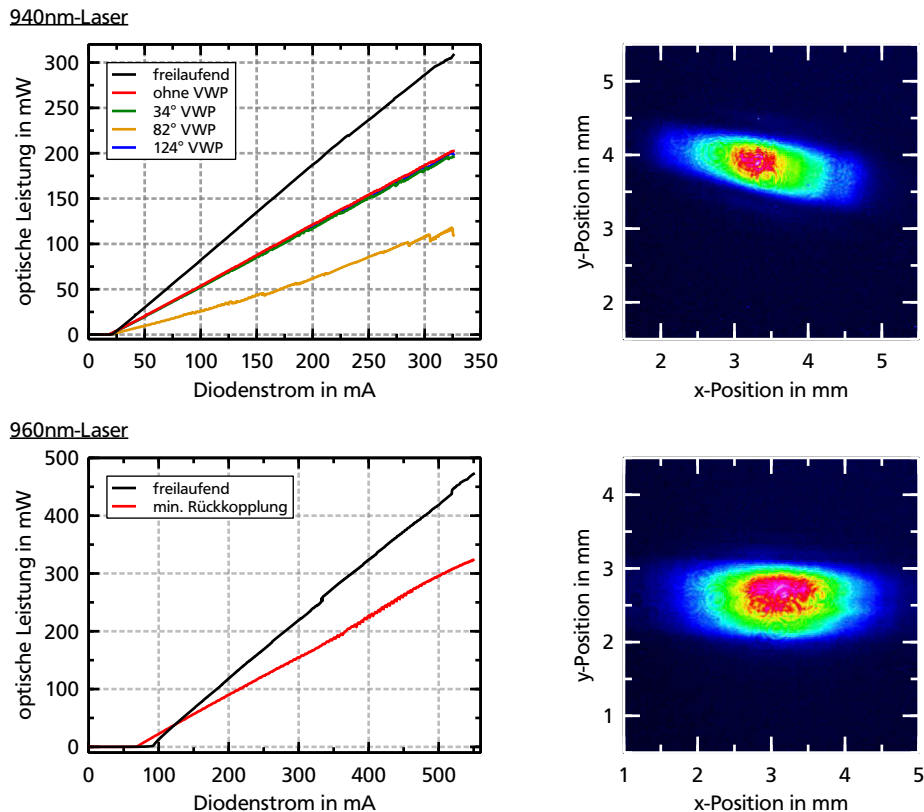


Abb. 4.7: Links: Leistungskennlinien der Seedlaser bei 940 nm (oben) und 960 nm (unten) sowohl ohne (freilaufend) als auch mit Rückkopplungsgitter. Beim 940 nm Laser wurde zudem der Winkel der Viertelwellenplatte variiert. Beim 960 nm Laser wurde die Wellenplatte so eingestellt, dass die Ausgangsleistung maximal ist (minimale Rückkopplung). Die Stufen in den Kennlinien werden durch Modensprünge verursacht. Rechts: Strahlprofile der beiden Seedlaser (oben 940 nm, unten 960 nm) am Ort der Fasereinkopplung. Die konzentrischen Beugungsmuster werden durch Defekte auf dem Abschwächer vor der CCD-Kamera hervorgerufen.

Die spektrale Linienbreite der Seedlaser wurde nach dem verzögerten selbst-heterodyn Verfahren (DSHT) bestimmt [119]. Hierbei wird der Laser in zwei Strahlengänge aufgespalten. Ein Teilstrahl wird mit Hilfe eines akustooptischen Modulators (AOM) frequenzverschoben und über eine lange Faser relativ zum anderen Teilstrahl verzögert. Anschließend werden beide Teilstrahlen über eine Y-Faser auf einer schnellen Photodiode überlagert und mit einem elektrischen Spektralanalysator (ESA) das Schwebungsspektrum aufgenommen. Das Schwebungsspektrum ist bei der Frequenzverschiebung des AOM zentriert. Aus dessen Struktur kann dann die spektrale Breite des Lasers bestimmt werden. Da die verwendete Verzögerungsfaser mit 350 m deutlich kürzer ist als die Kohärenzlänge der Seedlaser, weisen

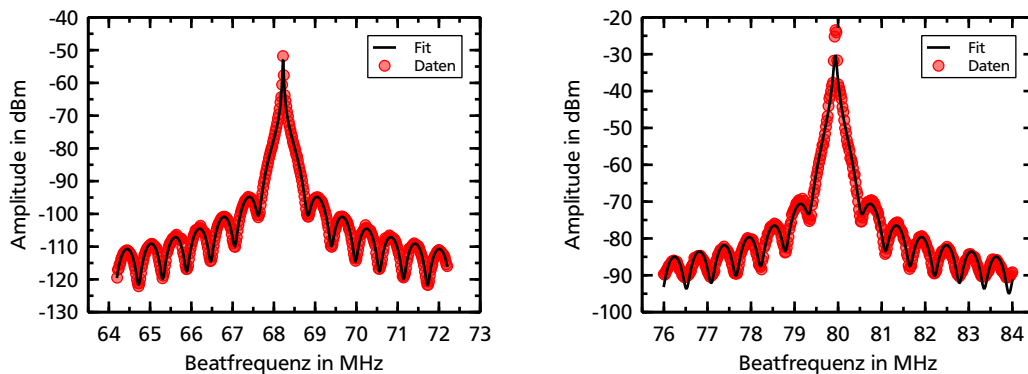


Abb. 4.8: Selbst-heterodyn Schwebungsspektren der beiden Seedlaser bei einer Zeitverzögerung von $1,76 \mu\text{s}$ (350 m Verzögerungsfaser). Links: 940 nm ECDL mit einer Linienbreite von 9,0 kHz bei 325 mA Betriebsstrom. Rechts: 960 nm ECDL mit einer Linienbreite von 10,4 kHz bei 362 mA Betriebsstrom.

die Schwebungsspektren eine periodische Struktur sowie eine Delta-Spitze auf, die jedoch durch geeignete Modelle [120, 121] beschrieben werden kann. Für die Auswertung der Daten wurde die von Thorsten Führer entwickelte Datenanpassungsroutine verwendet [109]. Beide Seedlaser weisen eine für ECDL typische Linienbreite von 9,0 kHz (940 nm) bzw. 10,4 kHz (960 nm) auf. Die Seedlaser sind somit deutlich schmäler als das Fourier-Limit der Verstärkerpulse. Die spektrale Breite der verstärkten Pulse wird daher nur vom Verstärker selbst bestimmt. Durch die aktive Kopplung von internem und externem Resonator wurden modensprungfreie Durchstimmbereiche von 40 GHz bei 940 nm und 34 GHz bei 960 nm erreicht.

4.2.2 Regenerativer Verstärker

Die Ausgangsenergie des regenerativen Verstärkers wurde bei fünf verschiedenen Seedleistungsverhältnissen gemessen. Hierbei wurden bei 960 nm stets die maximal verfügbaren 50 mW eingestrahlt und die Leistung bei 940 nm über den Abschwächer hinter der Faserauskopplung schrittweise erniedrigt. Für die Messung der Pump- sowie der Verstärkerenergie wurden zwei unterschiedliche Pyrodetektoren²⁷ verwendet. Über einen Langpassfilter wurden die Pulse bei 940 nm und 960 nm getrennt. Ein zusätzlicher Langpassfilter wurde verwendet, um evtl. vorhandene verstärkte Spontanemission unterhalb von 940 nm zu eliminieren. Die Transmissionsverluste an den Filtern wurden bei den Kennlinien nicht berücksichtigt, liegen aber laut der Theoriekurve des Herstellers bei maximal 5 %.

In Abbildung 4.9 sind die Verstärkerkennlinien für die Seedleistungsverhältnisse 1:1, 2:1, 5:1, 10:1 und 100:1 dargestellt. Die minimale Seedleistung bei 940 nm beträgt lediglich 0,5 mW. Aufgrund des höheren Wirkungsquerschnitts von Ti:Saphir bei 940 nm wird erst bei

²⁷ Pumpe: QE25SP-H-MB-DO, Verstärker: QE12SP-H-MT-DO, Gentec-eo

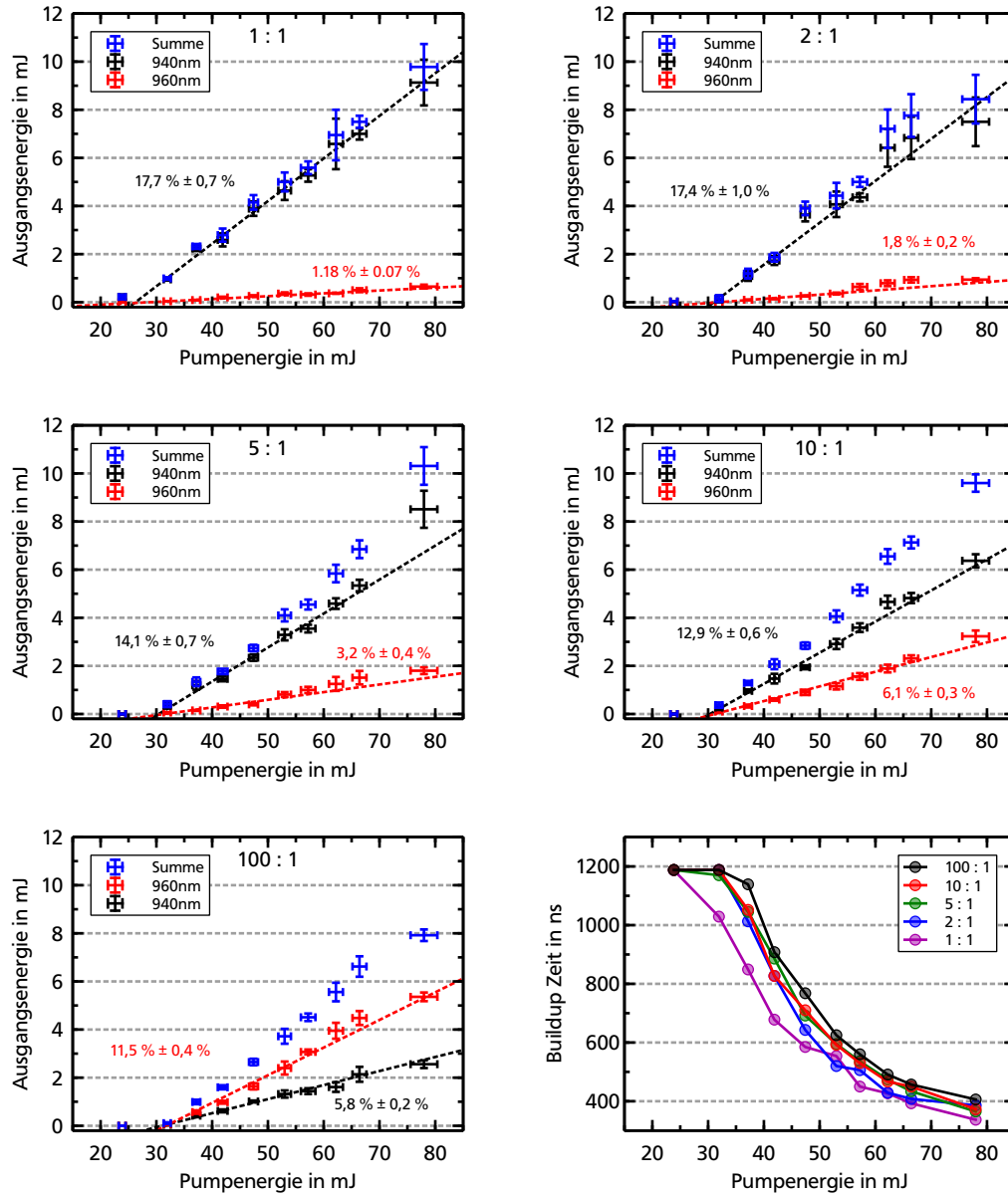


Abb. 4.9: Kennlinien des regenerativen Verstärkers bei verschiedenen Seedleistungsverhältnissen ($P_{960\text{nm}} : P_{940\text{nm}}$) von 1:1 bis 100:1. Erst bei einem Seedverhältnis von 100:1 emittiert der Verstärker bei 960 nm stärker, als bei 940 nm. Rechts unten: Buildup Zeit des Verstärkers.

einem Seedverhältnis von 100:1 mehr Energie bei 960 nm als bei 940 nm emittiert. Dies ist erwünscht, da bei der Frequenzverdreifung zu 320 nm nur etwa ein Drittel der Energie konvertiert wird. Der gesamte differenzielle Wirkungsquerschnitt des Verstärkers beträgt je nach Seedverhältnis zwischen $19,9\% \pm 0,8\%$ (1:1) und $17,3\% \pm 0,6\%$ (100:1). Somit konnte die Effizienz im Vergleich zum System von Alexander Bertz ($14,0\% \pm 0,1\%$) deutlich gesteigert werden, obwohl dort Wellenlängen (761 nm und 789 nm) nahe am Verstärkungsmaximum von Titan:Saphir verwendet wurden [97]. Die Buildup-Zeit des Verstärkers beträgt zwischen ca. 340 ns und 400 ns, erreicht jedoch bei einer Pumpenergie von 78 mJ noch keinen konstanten Wert. Somit führen Schwankungen der Pumpenergie auch zu einer veränderten Buildup-Zeit und übertragen sich so überproportional auf die Ausgangsenergie des Verstärkers, da die Schaltzeit der Pockelszelle nur fest eingestellt werden kann und der Verstärkerresonator bei schwankender Buildup-Zeit nicht immer zum idealen Zeitpunkt wieder geöffnet wird. Die relativ lange Buildup-Zeit ist eine direkte Folge des reduzierten Wirkungsquerschnitts von Titan:Saphir bei den verwendeten Wellenlängen und der Verluste an den zusätzlichen optischen Bauteilen im Resonator. Die Pumpenergie kann nicht weiter gesteigert werden, da sonst Defekte an den optischen Komponenten des Verstärkers auftreten. Für die weiteren Experimente wurde die maximale Pumpenergie als Vorsichtsmaßnahme auf 56 mJ limitiert. Dies führt zu einer leichten Verschlechterung der Energiestabilität, die jedoch für die weiteren Experimente nicht ausschlaggebend ist.

Beim Schließen des Verstärkerresonators werden aus beiden Seedstrahlen Pulse mit einer Dauer von 6,4 ns herausgeschnitten, deren Spitzenleistung gerade der Seedleistung entspricht. Damit ergeben sich bei einem Seedverhältnis von 100:1 Seedpulse mit einer Energie von 320 pJ bzw. 3,2 pJ. Die maximale Ausgangsenergie des Verstärkers beträgt ca. 5,4 mJ bei 960 nm und 2,6 mJ bei 940 nm. Der Verstärkungsfaktor liegt somit je nach Wellenlänge bei bis zu $8 \cdot 10^8$.

Die Energiestabilität des Verstärkers wurde über fünf Stunden gemessen. Da nur ein Pyrodetektor mit ausreichender Empfindlichkeit für die Verstärkerpulse zur Verfügung stand, wurde lediglich die Energie bei 960 nm gemessen. Der Verstärker wurde mit einem Seedverhältnis von 100:1 betrieben. Die Energieschwankungen betragen im doppelt geseedeten Betrieb ca. 13,9%. In Abbildung 4.10 ist der Verlauf der Pulsenergie bei 960 nm gezeigt.

Das Strahlprofil des Verstärkers ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Der Strahldurchmesser beträgt ca. 1,2 mm bei geringem Astigmatismus. Der Strahl enthält nur die TEM₀₀-Grundmode und ist sehr gut kollimiert.

Mit einem optischen Spektralanalysator²⁸ (OSA) wurde das Emissionsspektrum des Verstärkers untersucht. Hierzu wurde der Ausgangsstrahl des Verstärkers in eine Transferfaser eingekoppelt und zum OSA geleitet. In Abbildung 4.12 sind Spektren bei Seedleistungsverhältnissen von 10:1 und 100:1 gezeigt. Die Einkopplung in die Faser wurde so einjustiert, dass möglichst wenig vom cw-Seedstrahl ins OSA gelangt. Um dies zu überprüfen wurden auch Messungen mit geblocktem Pumpstrahl durchgeführt. Das 10:1-Spektrum zeigt eine sehr gute Unterdrückung des Untergrundes von -30 dB. Erst bei einem Seedverhältnis

²⁸AQ 6373, Yokogawa

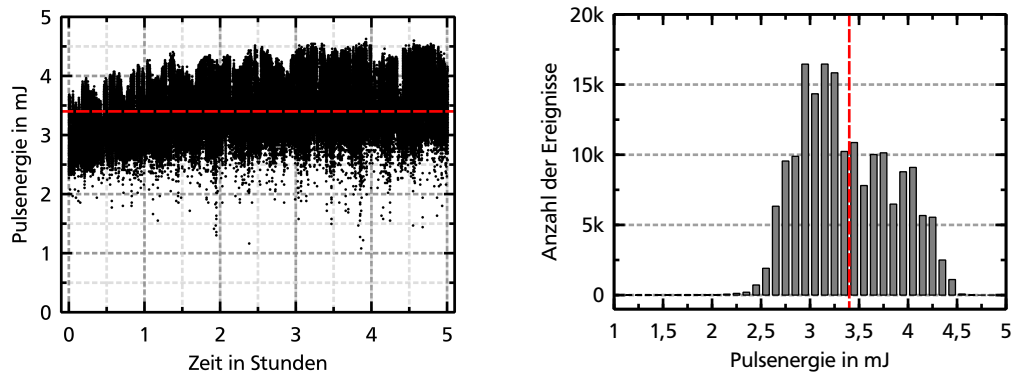


Abb. 4.10: Langzeitmessung der Ausgangsenergie des Verstärkers bei 960 nm und einer Pumpenergie von 56 mJ im doppelt geseedeten Betrieb. Das Seedverhältnis betrug 100:1. Links: Rohdaten der Messung. In den ersten zwei Stunden ist ein leichter Drift nach oben zu erkennen, welcher auf den Pumplaser zurückgeführt werden kann. Die mittlere Energie beträgt über alle Datenpunkte $3,4 \text{ mJ} \pm 0,5 \text{ mJ}$. Rechts: Histogramm über alle Datenpunkte mit einer Bin-Breite von 0,1 mJ.

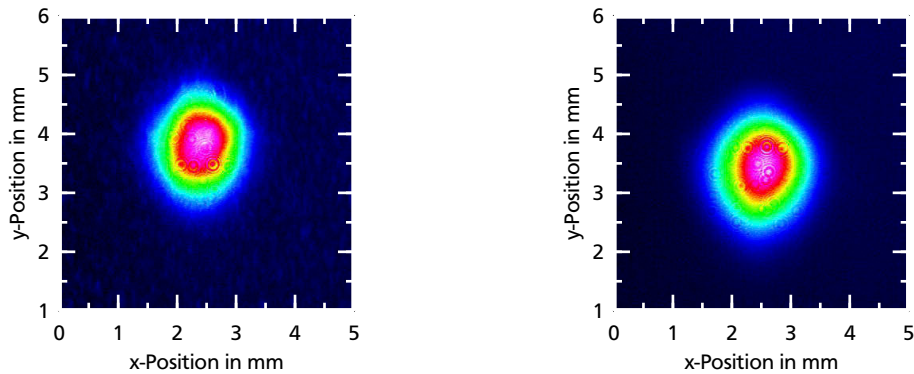


Abb. 4.11: Räumliches Strahlprofil des Verstärkers. Links: 10 cm hinter dem Glan-Laser-Polarisator. Rechts: 50 cm hinter dem Glan-Laser-Polarisator. Der Strahldurchmesser (FWHM) beträgt in beiden Fällen ca. 1,2 mm.

von 100:1 sind bei Wellenlängen um 925 nm Ansätze von verstärkter Spontanemission zu erkennen. Hier beträgt der Abstand zum Untergrund mindestens -18 dB .

Eine wichtige Eigenschaft des regenerativen Verstärkers ist die Fourier-limitierte Bandbreite der Pulse. Je niedriger die Bandbreite der Pulse desto höher ist die spektrale Leistungsdichte, welche für eine effiziente Frequenzkonversion von Vorteil ist. Zeitliche Pulsform und Frequenzbandbreite sind über das sog. Fourier-Theorem miteinander verknüpft [122]. Das Fourier-Limit bezeichnet dabei die minimale Bandbreite in der Frequenzdomäne, wel-

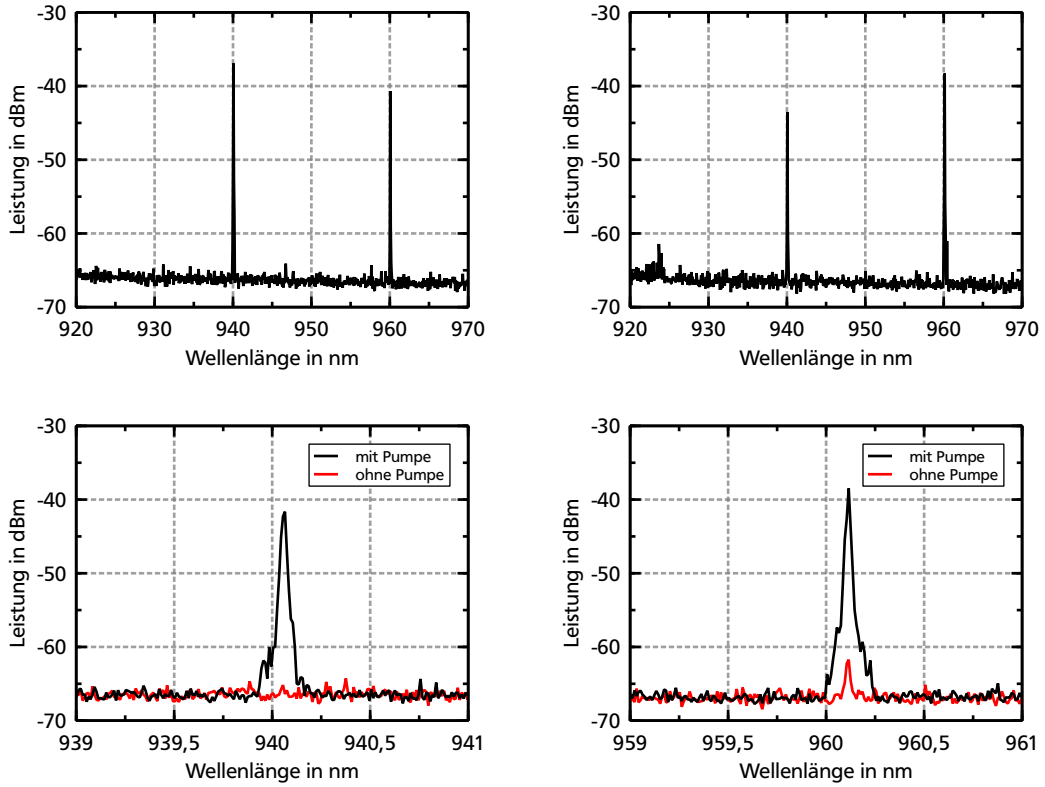


Abb. 4.12: Emissionsspektrum des regenerativen Verstärkers. Oben links: Seedverhältnis 10:1, Oben rechts: Seedverhältnis 100:1. Der Abstand zum Untergrund beträgt mindestens -18 dB. Unten: Detailaufnahmen der beiden Peaks. Bei geblockter Pumpe ist bei 960 nm noch die Seedstrahlung zu erkennen, welche nach einmaligem Durchlaufen des Verstärkerresonators ebenfalls in die Transferfaser eingekoppelt wird (rote Kurve).

che benötigt wird, um die Pulsform in der Zeitdomäne darstellen zu können. Zwischen Frequenzbandbreite $\Delta\nu_p$ und Pulsbreite Δt_p gilt die Beziehung

$$\Delta\nu_p = K \cdot \frac{1}{\Delta t_p}, \quad (4.2)$$

wobei der sog. Fourier-Faktor K von der jeweiligen Pulsform abhängt. Für gaußförmige Pulse beträgt er ca. 0,44. Die Pulsdauer des Verstärkers wurde mit einer APD im Ausgangsstrahl hinter dem Glan-Laser-Polarisator bestimmt. Die Pulse sind nahezu gaußförmig mit einer Halbwertsbreite von $6,46 \text{ ns} \pm 0,09 \text{ ns}$. Die Fourier-limitierte Bandbreite der Pulse beträgt somit $68,11 \text{ MHz} \pm 0,95 \text{ MHz}$. Die Bandbreite der Verstärkerpulse wurde mit einem durch-

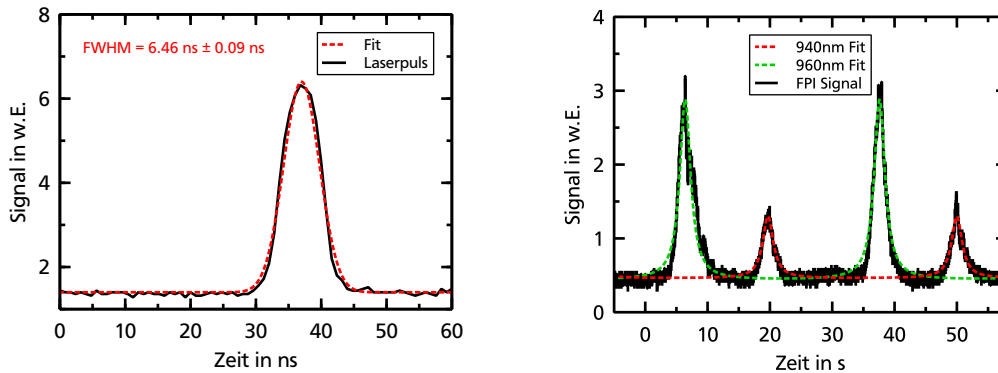


Abb. 4.13: Bestimmung der Frequenzbandbreite der Verstärkerpulse. Links: Bestimmung der Pulsdauer des Verstärker mit einer schnellen Avalanche-Photodiode. Durch Anpassen einer Gaußkurve an die Daten, konnte die Halbwertsbreite der Pulse zu $6,46 \text{ ns} \pm 0,09 \text{ ns}$ bestimmt werden. Rechts: Fabry-Pérot Spektrum und angepasste Airy-Formel (A.1) bei einem Seedverhältnis von 100:1 und einer Pumpenergie von 78 mJ.

stimmbaren Fabry-Pérot-Interferometer²⁹ (freier Spektralbereich 1 GHz, $\mathcal{F} = 300$) bestimmt. Die Pulse wurden in eine Faser eingekoppelt und in das Interferometer geleitet. Das mit einer Photodiode detektierte Transmissionssignal des Interferometers wurde mit einem Boxcar Integrator³⁰ aufintegriert. Das Interferometer wurde mit einer Frequenz von 5 MHz durchgestimmt, was bei einer Repetitionsrate des Verstärkers von 10 Hz 1000 Pulsen bzw. Datenpunkten pro Durchstimmrampe entspricht. Alle Messungen wurden bei einer Pumpenergie von 78 mJ und einem Seedverhältnis von 100:1 durchgeführt. Zeitliche Pulsform und Fabry-Pérot-Interferogramm sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Die gemessene Bandbreite der Verstärkerpulse beträgt $67,84 \text{ MHz} \pm 2,34 \text{ MHz}$ bei 940 nm und $67,66 \text{ MHz} \pm 0,34 \text{ MHz}$ bei 960 nm. Die Fehler der Bandbreiten wurden aus den Fehlern der Fitparameter der Kurvenanpassung bestimmt. Somit sind die Pulse im Rahmen der Messungenauigkeit Fourier-limitiert. Die stark unterschiedlichen Fehler der Kurvenanpassungen sind auf die geringere Signalstärke für die 940 nm Pulse aufgrund der geringeren Pulsenergie (ca. 2,5 mJ bei 940 nm gegen ca. 5 mJ bei 960 nm) zurückzuführen.

Schließlich wurde die Gleichzeitigkeit der Pulse überprüft. Hierzu wurden die beiden Wellenlängen im Ausgang des Verstärkers getrennt und relativ zueinander verzögert. Die Verzögerungsstrecke betrug $2,41 \text{ m} \pm 0,05 \text{ m}$, was einer Zeitverzögerung von $8,04 \text{ ns} \pm 0,16 \text{ ns}$ entspricht. Anschließend wurden beide Pulse auf einem Schirm überlagert und von einer schnellen APD detektiert. Das so erhaltene Signal zeigt zwei um ca. 8 ns getrennte Gaußpulse. Durch Anpassung von zwei Gaußkurven an das Photodiodensignal wird der Abstand der beiden Pulse bestimmt. Über 100 Pulse ergibt sich ein mittlerer Pulsabstand von 8,07 ns mit einer Standardabweichung von 281 ps. Die Schwankungen des Pulsabstandes sind somit

²⁹FPI 100, Toptica Photonics AG

³⁰SR 250, Stanford Research Systems Inc.

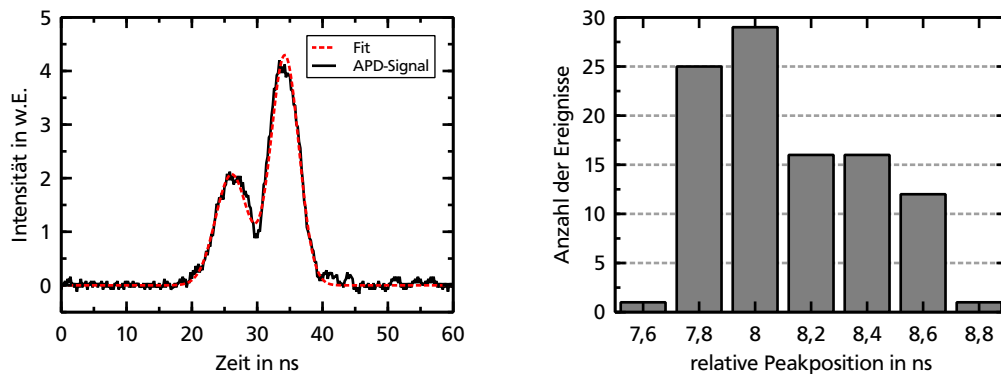


Abb. 4.14: Messung der Schwankungen des zeitlichen Abstandes (Timing-Jitter) zwischen den beiden Verstärkerpulsen bei 940 nm und 960 nm. Links: Signal der Photodiode bei einer Verzögerung zwischen den Pulsen von $8,04 \text{ ns} \pm 0,16 \text{ ns}$. Rechts: Histogramm über 100 Pulse. Aus der Standardabweichung bestimmt sich der Timing-Jitter zu 281 ps.

mehr als eine Größenordnung kleiner als die Pulsdauer. Abbildung 4.14 zeigt ein Beispiel des Photodiodensignals und das Histogramm der gemessenen Pulsabstände.

4.2.3 Frequenzverdreifung

Die Ergebnisse der Frequenzverdopplung von 960 nm zu 480 nm sowie der anschließenden Summenfrequenzerzeugung von 320 nm sind in Abbildung 4.15 gezeigt. Alle Energien wurden mit dem selben Pyrodetektor³¹ gemessen. Die Energien der höheren Harmonischen wurden hinter dem CaF_2 -Dispersionsprisma gemessen. Die Reflexionsverluste am Prisma wurden nicht berücksichtigt. Da das Prisma nah am Brewster-Winkel getroffen wird und die Strahlen p-polarisiert sind, liegen sie höchstens im einstelligen Prozentbereich. Im Mittel konnten aus $3,10 \text{ mJ} \pm 0,39 \text{ mJ}$ bei 960 nm $0,80 \text{ mJ} \pm 0,21 \text{ mJ}$ bei 480 nm und $0,96 \text{ mJ} \pm 0,32 \text{ mJ}$ bei 320 nm erzeugt werden. Eine Simulation der beiden Frequenzkonversionsprozesse wurde mit SNLO³² durchgeführt. Diese ergab Energien von 0,82 mJ bei 480 nm und 0,80 mJ bei 320 nm. Die gemessenen Werte stimmen somit gut mit der Simulation überein. Mit steigender Pulsenergie ist ein linearer Anstieg der Konversionseffizienz zu beobachten.

Auch für die dritte Harmonische wurde die Energiestabilität über 5 Stunden gemessen (siehe Abbildung 4.16). Die Energieschwankungen fallen mit ca. 30 % etwa doppelt so groß aus wie bei 960 nm. Da die Frequenzkonversion bei den zur Verfügung stehenden Pulsenergien nicht gesättigt werden kann, übertragen sich alle Energieschwankungen der ersten Harmonischen überproportional auf die dritte Harmonische.

³¹ QE12SP-H-MT-DO, Gentec-eo

³² SNLO v65, <http://www.as-photonics.com/snlo>, aufgerufen am 31.08.2015

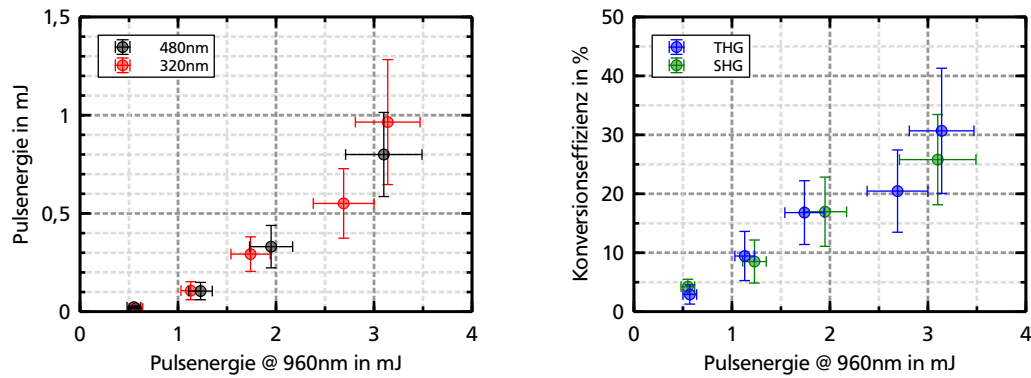


Abb. 4.15: Messung der Konversionseffizienz von Frequenzverdopplung und -verdreifachung der 960 nm Pulse hinter dem Dispersionsprisma. Links: Konvertierte Pulsenergie. Rechts: Konversionseffizienz bezogen auf die erste Harmonische.

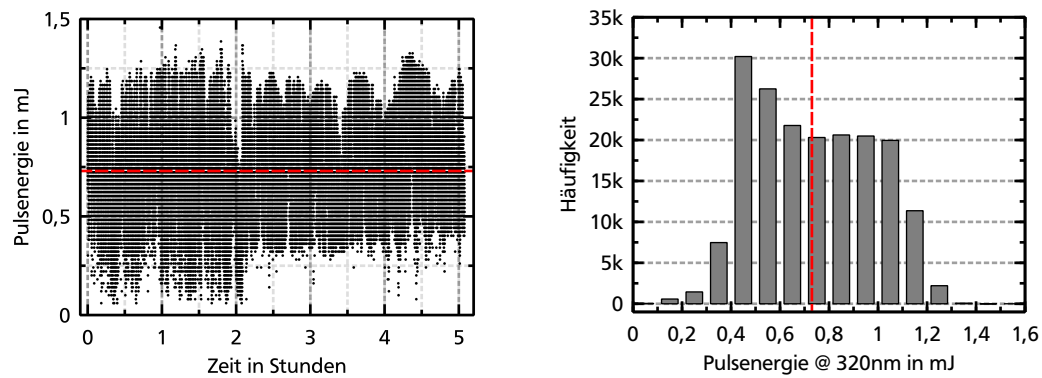


Abb. 4.16: Langzeitmessung der Pulsenergie bei 320 nm im doppelt geseedeten Betrieb und einer Energie von ca. 3 mJ bei 960 nm. Das Seedverhältnis betrug 100:1. Gezeigt sind die Rohdaten (links), sowie das dazu gehörige Histogramm mit einer Bin-Breite von 0,1 mJ. Die mittlere Energie beträgt $0,73 \text{ mJ} \pm 0,24 \text{ mJ}$.

Kapitel 5

Charakterisierung der Farbstoffe

5.1 Absorptionsspektren

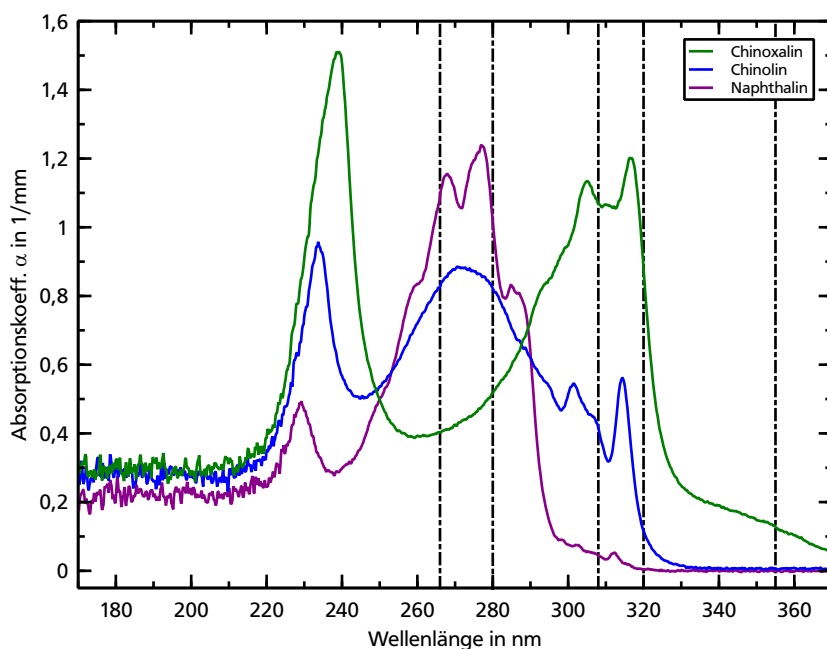


Abb. 5.1: Absorptionsspektren der Farbstoffe Chinoxalin, Chinolin und Naphthalin in 2-Methyltetrahydrofuran bei Raumtemperatur. Die Absorption von Küvette und Lösungsmittel wurden bei der Auswertung herausgerechnet.

Die Absorptionsspektren der Farbstoffe Chinoxalin, Chinolin und Naphthalin wurden mit dem Gitterspektrographen des Triplett-Solvatationsdynamik-Aufbaus gemessen. Die Farbstoffe wurden in 2-Methyltetrahydrofuran ($C_5H_{10}O$, kurz M-THF) gelöst und in eine Quarzglasküvette mit einer Schichtdicke von 2 mm gefüllt. Die Farbstoffkonzentration betrug $1 \cdot 10^{-4}$ mol/mol. Als Lichtquelle für die Absorptionsmessung wurde eine Deuteriumlampe³³

³³DH-2000, Ocean Optics Inc.

	355 nm	320 nm	308 nm	280 nm	266 nm
Chinoxalin	0,127	0,885	1,068	0,517	0,403
Chinolin	0,007	0,118	0,417	0,824	0,825
Naphthalin	0,001	0,004	0,044	1,026	1,088

	355 nm	320 nm	308 nm	280 nm	266 nm
Chinoxalin	1	6,969	8,409	4,071	3,173
Chinolin	0,055	0,929	3,283	6,488	6,496
Naphthalin	0,008	0,031	0,346	8,079	8,567

Tab. 5.1: Absorptionskoeffizienten der Farbstoffe Chinoxalin, Chinolin und Naphthalin bei ausgewählten UV-Wellenlängen. Oben: Absolute Absorption in mm^{-1} . Unten: Relative Absorption im Verhältnis zum Absorptionskoeffizienten von Chinoxalin bei 355 nm.

verwendet. Das Licht der Lampe wurde über eine Glasfaser³⁴ zum Spektrographen geleitet. Die Probe wurde zwischen die Faserendfacette und den Eintrittsspalt des Spektrographen gestellt. Mit diesem Aufbau kann der Spektralbereich von 190 nm bis 850 nm untersucht werden. Die gemessenen UV-Absorptionsspektren der Farbstoffe sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Transmissionseigenschaften von Küvette und Lösungsmittel wurden durch vorherige Leermessungen (leere Küvette bzw. reines M-THF ohne Farbstoff) herausgerechnet. Unterhalb von 220 nm ist die Absorption von M-THF so stark, dass keine Aussage über die Farbstoffabsorption möglich ist. Die Absorptions- und Emissionsspektren der Farbstoffe wurden nach Kenntnis des Autors bisher nur in der Arbeit von Yamamoto, Takemura und Baba und auch nur für Chinoxalin (gelöst in 2,2,4-Trimethylpentan, C_8H_{18}) untersucht [123]. In Tabelle 5.1 sind die absoluten (in mm^{-1}) und relativen Absorptionskoeffizienten (bezogen auf Chinoxalin bei 355 nm) für ausgewählte UV-Wellenlängen aufgelistet. 355 nm und 320 nm stehen als Anregungswellenlänge bereits zur Verfügung. 280 nm können durch Frequenzverdreifung eines Titan:Saphir-Lasers bei 840 nm erzeugt werden, während 266 nm durch eine weitere Frequenzverdopplung des Nd:YAG-Pumplasers bei 532 nm leicht erreicht werden können. 308 nm können prinzipiell mit XeCl-Excimerlasern produziert werden. Von den drei Farbstoffen weist nur Chinoxalin bei 355 nm eine ausreichend hohe Absorption auf, um eine signifikante Besetzung des Triplett-Zustandes zu erreichen. Chinolin kann erst ab 320 nm Anregungswellenlänge genutzt werden. Naphthalin hingegen absorbiert erst unterhalb von 300 nm ähnlich stark (ca. $0,1 \text{ mm}^{-1}$) und kann mit den vorhandenen Lasern nicht für Solvationsdynamikmessungen genutzt werden. In der Praxis kann eine zu starke Absorption allerdings auch von Nachteil sein. In Chinoxalin wird das Phosphoreszenzlicht aufgrund der hohen Absorption und des kleineren Strahldurchmessers des 320 nm Pulses nur aus einer sehr kleinen Region am Rand der Probe emittiert. Wegen teilweiser Abschattung der Phosphoreszenz durch die Kryostatfenster wirkt sich dies negativ auf die Einkopplung

³⁴BF20HSMA01 von Thorlabs Inc.

des emittierten Lichts aus dem Kryostaten in die Transferfaser aus und führt trotz erhöhter Absorption letztlich zu einem niedrigeren Signal im Spektrograph als bei Anregung mit 355 nm. Durch eine niedrigere Farbstoffkonzentration könnte die Absorption zwar wieder verringert werden, allerdings würden dann auch weniger Farbstoffmoleküle Licht emittieren. Eine Erhöhung der Pulsenergie ist nicht ratsam, da hierdurch das Ausbleichen des Farbstoffes beschleunigt wird. Für Messungen an Proben in räumlicher Einschränkung z.B. in porösen Vycor-Gläsern oder Mikroemulsionen ist die Anregung im Absorptionsmaximum hingegen erwünscht, da hier das effektive Probenvolumen und somit die Zahl der Farbstoffmoleküle stark reduziert wird. Durch eine stärkere Absorption kann dies teilweise ausgeglichen werden.

5.2 Emissionsspektren

Die Emissionsspektren der Farbstoffe wurden nach Anregung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs mit 355 nm sowie 320 nm untersucht. Für Chinolin und Chinoxalin wurde die Lebensdauer sowohl des Fluoreszenzübergangs $S_1 \rightarrow S_0$ als auch des langlebigen Phosphoreszenzübergangs von $T_1 \rightarrow S_0$ bestimmt. Naphthalin wurde nicht quantitativ untersucht, da die geringe Absorption bei den zur Verfügung stehenden Anregungswellenlängen (siehe Abschnitt 5.1) eine aussagekräftige Auswertung verhindert.

Fluoreszenz

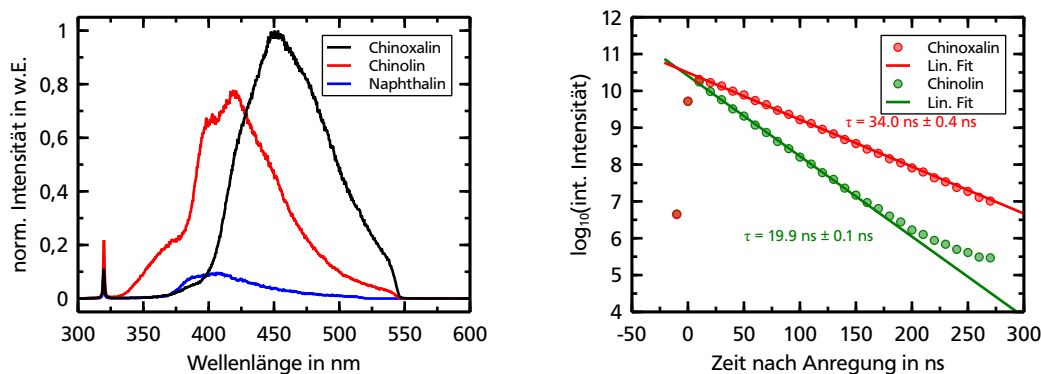


Abb. 5.2: Normierte Emissionsspektren der Farbstoffe Naphthalin (NA), Chinolin (CN) und Chinoxalin (CX) in M-THF bei 99 K. Links: Fluoreszenzspektren ($S_1 \rightarrow S_0$) unmittelbar nach der Anregung durch den 320 nm Laser. Der Laserpuls ist gerade noch zu erkennen. Die Spektren sind bezüglich des Fluoreszenzmaximums von Chinoxalin normiert. Rechts: Lebensdauermessung am Fluoreszenzübergang von Chinolin und Chinoxalin nach Anregung mit 355 nm. Bei Chinolin weichen die Datenpunkte für lange Zeiten von einem exponentiellen Abfall ab, da die Signalstärke unter die Detektionsschwelle der iCCD am Spektrographen fällt.

Der größte Teil der angeregten Farbstoffmoleküle zerfällt über den $S_1 \rightarrow S_0$ -Kanal unter Aussendung eines ca. 150 nm bis 200 nm breiten Fluoreszenzspektrums wieder direkt in den Grundzustand. Dabei führen strahlungslose Übergänge innerhalb von S_1 zu einer deutlichen Rotverschiebung der Fluoreszenz gegenüber der Anregungswellenlänge (siehe Abbildung 5.2). Die Zentralwellenlänge der Fluoreszenz liegt für Naphthalin bei ca. 400 nm, für Chinolin bei ca. 420 nm und für Chinoxalin bei ca. 450 nm. Mit einer zeitaufgelösten Messung der integrierten Fluoreszenzintensität wurde die Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustandes S_1 für Chinolin zu $19,9 \text{ ns} \pm 0,1 \text{ ns}$ sowie für Chinoxalin zu $34,0 \text{ ns} \pm 0,4 \text{ ns}$ bestimmt.

Phosphoreszenz

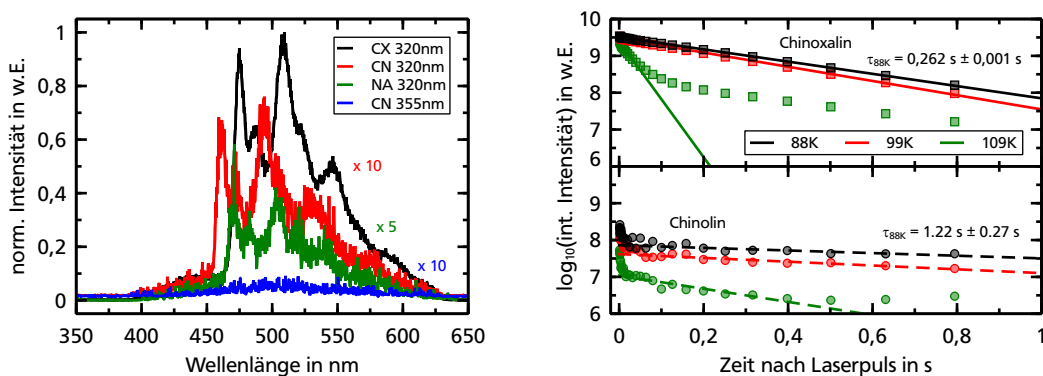
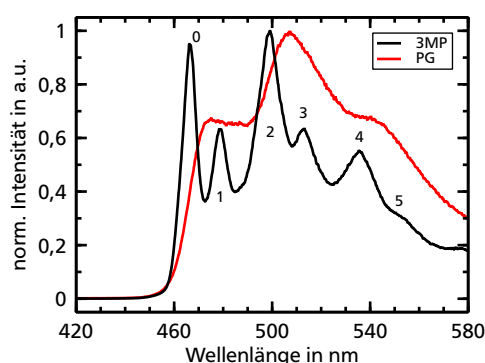


Abb. 5.3: Normierte Emissionsspektren der Farbstoffe Naphthalin (NA), Chinolin (CN) und Chinoxalin (CX) in M-THF nach Anregung mit 320 nm bzw. 355 nm. Links: Phosphoreszenzspektren 100 ms nach der Anregung. Die Spektren für Chinolin und Naphthalin wurden zur besseren Darstellung hochskaliert. Rechts: Bestimmung der Lebensdauer des Triplett-Zustandes von Chinolin (320 nm Anregung) und Chinoxalin (355 nm Anregung) in M-THF. Bei Temperaturen weit oberhalb der Glasübergangstemperatur ($T_g = 91 \text{ K}$) ist eine deutliche Verkürzung der Lebensdauer aufgrund von strahlungslosen Übergängen in den Grundzustand zu beobachten.

Ein Teil der angeregten Farbstoffmoleküle geht vom Singulett-Zustand S_1 strahlungslos in den Triplett-Zustand über. Dieser auch als „Intersystem-Crossing“ bezeichnete Prozess erfolgt in organischen Molekülen hauptsächlich aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung [124]. Die Phosphoreszenzspektren der Farbstoffe sind in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Lebensdauer des Triplett-Zustands wurde für Chinolin und Chinoxalin in M-THF bestimmt. Bei einer Temperatur von 88 K wurden $0,262 \pm 0,001 \text{ s}$ für Chinoxalin und $1,22 \pm 0,27 \text{ s}$ für Chinolin ermittelt. Dies stimmt gut mit den von Ranko Richert veröffentlichten Werten von 0,31 s bzw. 1,11 s überein [28]. Es ist allerdings nicht bekannt, unter welchen Bedingungen diese Werte gemessen wurden. Mit Erhöhung der Temperatur verkürzt sich die Lebensdauer



Übergang	Linienabstand
$0 \rightarrow 1$	543 cm^{-1}
$2 \rightarrow 3$	543 cm^{-1}
$4 \rightarrow 5$	548 cm^{-1}
$0 \rightarrow 2$	1394 cm^{-1}
$1 \rightarrow 3$	1394 cm^{-1}
$2 \rightarrow 4$	1367 cm^{-1}
$3 \rightarrow 5$	1372 cm^{-1}

Abb. 5.4 & Tab. 5.2: Normiertes Emissionsspektrum von Chinoxalin in verschiedenen Lösungsmitteln nach Anregung mit 355 nm. Links: Phosphoreszenzspektren von Chinoxalin in 3-Methylpentan (C_6H_{14} , kurz 3MP) bei 78 K und 1,2-Propylenglycol (PG) bei 170 K. Die Abstände der einzelnen Emissionslinien sind in der Tabelle rechts zusammengefasst.

des Triplett-Zustandes. So wurden bei 109 K für Chinoxalin und Chinolin $0,028 \text{ s} \pm 0,001 \text{ s}$ bzw. $0,243 \text{ s} \pm 0,028 \text{ s}$ gemessen. Durch die erhöhte Mobilität des Lösungsmittels oberhalb der Glasübergangstemperatur (ca. 91 K bei M-THF) kommt es vermehrt zu strahlungsloser Abregung des Triplett-Zustands beispielsweise durch Stöße mit dem Lösungsmittel.

Je nach Lösungsmittel besteht das Phosphoreszenzspektrum aus bis zu sechs teilweise überlappenden Emissionslinien, welche bei ca. 500 nm zentriert sind und etwa 150 nm überspannen (siehe Abbildung 5.4). Die Abstände der einzelnen Emissionslinien sind neben Abbildung 5.4 in Tabelle 5.2 aufgelistet. Der Energieabstand zwischen benachbarten Linien beträgt ca. 545 cm^{-1} . Zur übernächsten Linie beträgt er etwa 1380 cm^{-1} . In einigen Lösungsmitteln sind die Emissionslinien so stark verbreitert, dass direkt benachbarte Linien nicht mehr getrennt werden können. Da dies nur bei Lösungsmitteln mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von 150 K beobachtet wurde, ist die Verbreiterung der Linien vermutlich auf thermische Effekte zurückzuführen.

Kapitel 6

Untersuchung der Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten

Nachdem der Messaufbau für die Triplett-Solvatationsdynamik bei 355 nm (siehe Kapitel 3.4) fertiggestellt war, wurde mit der Untersuchung der Dynamik verschiedener Systeme begonnen. Parallel hierzu wurde mit der Entwicklung des regenerativen Titan:Saphir-Verstärkers aus Kapitel 4 begonnen.

Die Ergebnisse der Messreihen sind in diesem Kapitel auszugsweise zusammengefasst. Neben einkomponentigen Systemen wurden auch binäre Wassermischungen untersucht. Sie liefern Informationen zu den Einsatzmöglichkeiten und Limitierungen der Triplett-Solvatationsdynamik und der Vergleichbarkeit mit der dielektrischen Spektroskopie.

6.1 2-Methyltetrahydrofuran

Ein System, welches sich sehr gut für die Triplett-Solvatationsdynamik eignet, ist 2-Methyltetrahydrofuran (M-THF). Es ist mäßig polar ($\mu = 1,38 \text{ D}$) und zeigt einen Glasübergang bei $T_g = 91 \text{ K}$ [126]. Durch die niedrige Temperatur wird die thermische Abregung des Triplett-Zustandes stark unterdrückt und es werden hohe Phosphoreszenzintensitäten erreicht. Es gehört zu den fragilen Glasbildnern ($m = 65$), was eine starke Temperaturabhängigkeit der Dynamik nach Überschreiten von T_g zur Folge hat [127]. M-THF neigt unter Einwirkung von Licht und Luft zur Peroxidbildung, weshalb häufig geringe Mengen Butylhydroxytoluol (kurz BHT) zur Stabilisierung hinzugefügt werden. Zudem ist es hygroskopisch, wodurch es sich mit der Zeit mit Wasser anreichert. Das M-THF wurde von Alfa Aesar bezogen und enthält 150 ppm bis 400 ppm BHT. Die spezifizierte Reinheit beträgt 99 % bei einem Wassergehalt $< 0,25 \%$. Das M-THF wurde wie geliefert mit Chinoxalin versetzt (Konzentration $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/mol}$). Die Kühlrate des Kryostaten betrug 1 K/min . Die Emissionsspektren wurden mit dem Gitter mit 1800 Linien/mm über je 1000 Laserpulse mit einer Repetitionsrate von 1 Hz akkumuliert aufgenommen. Dabei wurden die Zeitabstände zwischen den einzelnen Datenpunkten so gewählt, dass sich in logarithmischer Auftragung eine äquidistante Verteilung der Daten über den messbaren Zeitbereich (1 ms bis 630 ms) ergibt. Die Belichtungszeit wurde auf 5 % der jeweiligen Wartezeit festgesetzt und beträgt zwischen $50 \mu\text{s}$ und 31,5 ms. Die Ergebnisse der Messreihe sind in Abbildung 6.1 zusammengefasst. Die erhaltenen Kurven für die Stokes-Shift-Korrelationsfunktion $C(t)$ lassen sich gut durch KWW-Kurven (siehe Gleichung (2.44)) mit einem temperaturinvarianten Streckkoeffizienten

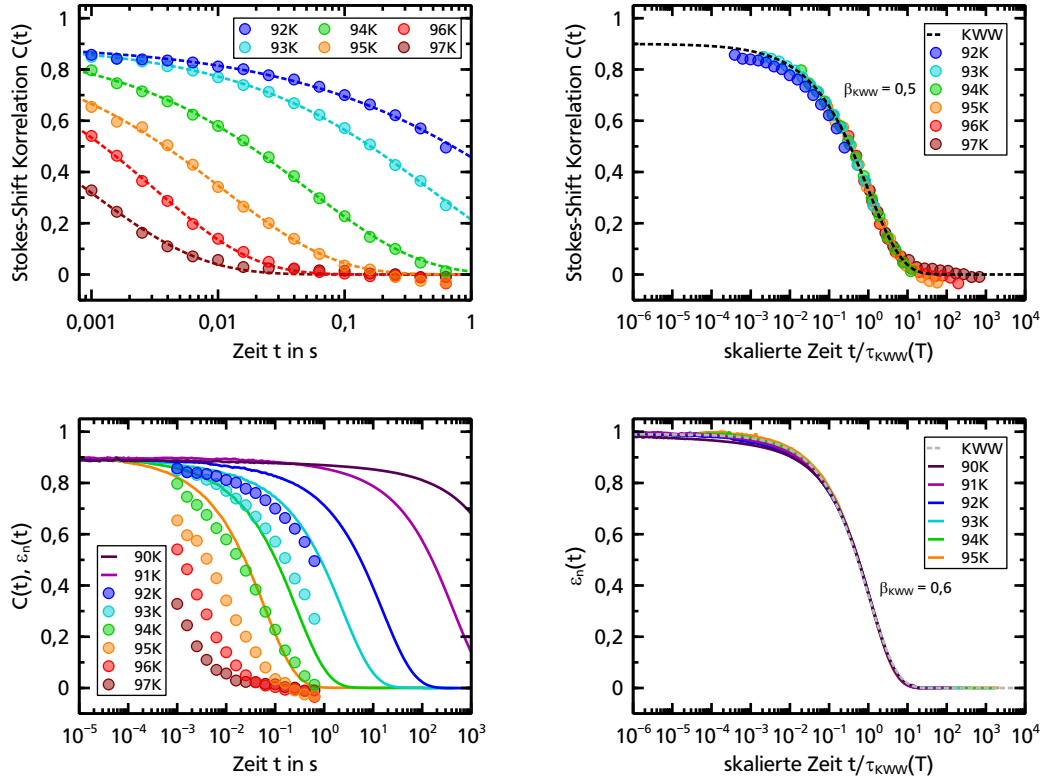


Abb. 6.1: Ergebnisse der Messreihe an 2-Methyltetrahydrofuran und Vergleich mit der dielektrischen Spektroskopie in der Zeitdomäne. Oben links: Korrelationsfunktionen $C(t)$ im Temperaturintervall von 92 K bis 97 K. Die gestrichelten Linien stellen die an die Daten angepassten KWW-Kurven dar. Die Fehler der Daten sind kleiner als die Symbole. Unten links: Vergleich der Daten aus Triplett-Solvatationsdynamik (Kreise) und dielektrischer Spektroskopie (Linien). Die Temperaturdifferenz von ca. 1 K ist systematisch durch die verschiedenen Messfühler bedingt. Oben rechts: Auftragung von $C(t)$ über die skalierte Zeit t/τ_{KWW} . Die Daten stimmen sehr gut mit einer KWW-Kurve mit $\beta_{KWW,TSD} = 0,5$ überein. Unten rechts: Auftragung von $\epsilon_n(t)$ über die skalierte Zeit t/τ_{KWW} samt KWW-Kurve mit $\beta_{KWW,DS} = 0,6$. Die Daten der Dielektrik aus [125] wurden von Dr. Thomas Blochowicz zur Verfügung gestellt.

$\beta_{KWW,TSD} = 0,5$ beschreiben. Dies wurde bereits in vorherigen Untersuchungen von M-THF in der Triplett-Solvatationsdynamik beobachtet [128]. Durch Vergleich der Messungen mit Daten aus der dielektrischen Spektroskopie [125] konnte die in Kapitel 3.3 beschriebene Beziehung der beiden Methoden überprüft werden. Die direkt in der Zeitdomäne aufgenommenen Daten aus der Dielektrik wurden zu $\epsilon_n(t)$ normiert und auf die Amplitude der Korrelationsfunktion $C(t)$ reskaliert. Auch die Daten aus der dielektrischen Spektroskopie

können durch KWW-Kurven gut angenähert werden. Der ebenfalls temperaturunabhängige Streckkoeffizient $\beta_{\text{KWW,DS}} = 0,6$ liegt etwas höher als in der Triplett-Solvatationsdynamik. Beim direkten Vergleich der Messdaten wird eine Temperaturabweichung von ca. 1 K ersichtlich. Diese kann auf die Genauigkeit der Kalibrierung der verwendeten Temperaturmessfühler zurückgeführt werden.

Alterungseffekte

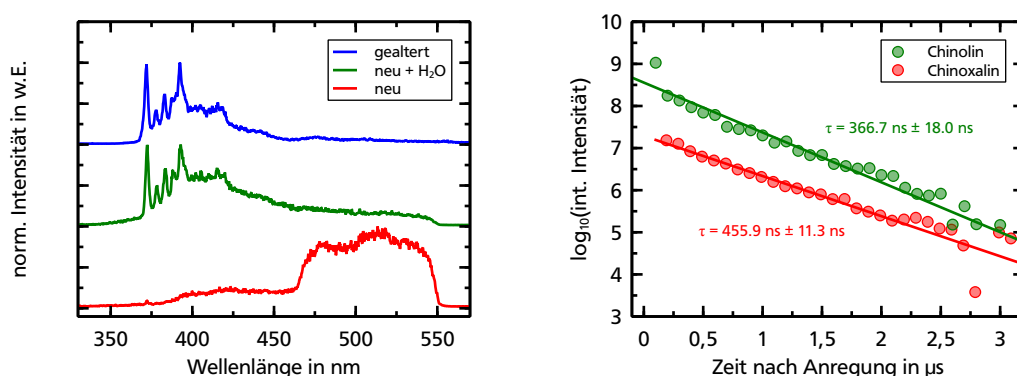


Abb. 6.2: Links: Emissionsspektrum von Chinolin in M-THF ohne Wasser (rot) mit zwei Tropfen Wasserbeigabe (grün) und nach drei Jahren Lagerzeit (blau) 700 ns nach der Anregung bei 320 nm. Die Spektren sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert und wurden der Übersicht wegen vertikal versetzt. In Chinoxalin wird das gleiche Spektrum mit deutlich geringerer Intensität beobachtet (nicht gezeigt). Rechts: Lebensdauerbestimmung des Zwischenzustandes T_2 von Chinolin und Chinoxalin. Aufgetragen ist die zwischen 365 nm und 400 nm integrierte Intensität der links gezeigten Emissionsspektren gegen die Zeit nach der Anregung bei 320 nm.

Die Experimente zur stimulierten Besetzung des Triplett-Zustandes mit dem Titan:Saphir-Verstärker, welche in Kapitel 7 ausführlich behandelt werden, wurden mit M-THF als Lösungsmittel durchgeführt. Dabei wurde eine Veränderung der spektralen und dynamischen Eigenschaften beobachtet, welche auf das inzwischen drei Jahre alte M-THF zurückgeführt werden können. Abbildung 6.2 zeigt das Emissionsspektrum von Chinolin 700 ns nach der Anregung mit 320 nm in verschiedenen M-THF Proben. Im gealterten M-THF sind ca. 1 µs nach der Anregung mehrere scharfe Emissionslinien zwischen 365 nm und 400 nm zu beobachten. Diese sind in Chinolin deutlich stärker ausgeprägt als in Chinoxalin. Die Lebensdauer des Emissionsübergangs wurde zu $366,7 \text{ ns} \pm 18,0 \text{ ns}$ bei Chinolin und $455,9 \text{ ns} \pm 11,3 \text{ ns}$ bei Chinoxalin bestimmt. Sie ist somit etwa eine Größenordnung länger als beim Fluoreszenzübergang $S_1 \rightarrow S_0$ jedoch erheblich kürzer als beim Phosphoreszenzübergang $T_1 \rightarrow S_0$. Daher wird vermutet, dass es sich um einen weiteren Triplett-Zustand T_2 handelt, welcher energetisch zwischen S_1 und T_1 liegt und sowohl über den hier beobachteten Übergang $T_2 \rightarrow S_0$ als

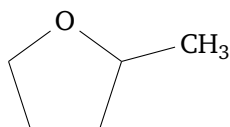


Abb. 6.3: Strukturformel von 2-Methyltetrahydrofuran

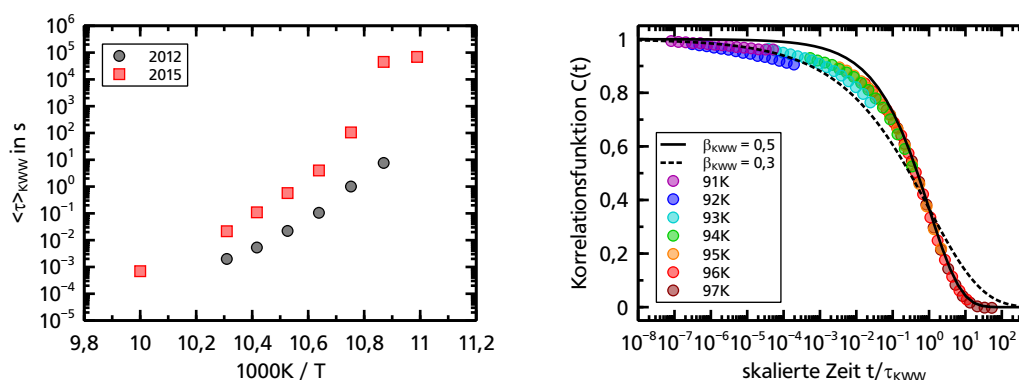


Abb. 6.4: Links: Vergleich der mittleren Relaxationszeit $\langle \tau \rangle_{\text{KWW}}$ für frisches, wasserfreies M-THF (2012) und gealtertes M-THF (2015). Rechts: Auftragung der Korrelationsfunktionen über die skalierte Zeit. Die Daten können nicht durch ein temperaturunabhängiges β_{KWW} beschrieben werden.

auch innerhalb des Triplett-Systems nach T_1 zerfallen kann. Ein solcher Zwischenzustand wurde für Chinolin bereits vorhergesagt [77]. Allerdings ist dieser Übergang in frischem M-THF nicht zu beobachten. Fügt man dem frischen M-THF jedoch kleine Mengen Wasser hinzu (1 bis 2 Tropfen auf 2 g Probe), wird der Übergang wieder sichtbar. Je mehr Wasser in der Probe enthalten ist, desto stärker wird die Emission auf dem Übergang. Aufgrund der Hygroskopie von M-THF hat sich demnach eine geringe Menge Wasser im Lösungsmittel angereichert.

M-THF kann in Ermangelung von O-H-Gruppen nur als Akzeptor für Wasserstoffbrücken dienen (siehe Strukturformel in Abbildung 6.3). Daher können zwei M-THF Moleküle keine Wasserstoffbrückenbindungen untereinander eingehen. Durch die Beigabe von Wasser als Donor und Akzeptor für Wasserstoffbrücken können Verkettungen mehrerer M-THF Moleküle entstehen. Daher ist mit einer Verlangsamung der Relaxationsdynamik für Wasser-M-THF-Mischungen zu rechnen. Dies konnte durch eine zweite Messreihe in der Triplett-Solvatationsdynamik bestätigt werden. In Abbildung 6.4 ist die mittlere Relaxationszeit $\langle \tau \rangle_{\text{KWW}}$ (siehe (2.45)) gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Durch das Wasser wird die Relaxationsdynamik um mehr als eine Größenordnung verlangsamt. Zudem wird der Streckparameter β_{KWW} temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur von 0,3 auf 0,5 zu. Dies deutet darauf hin, dass die Dynamik nun von zwei getrennten Relaxationsprozessen bestimmt wird.

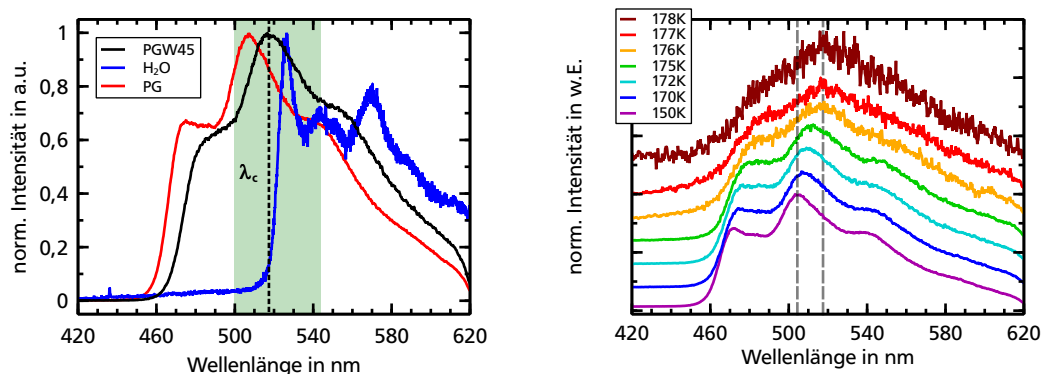
6.2 1,2-Propylenglycol + D₂O

Abb. 6.5: Links: Emissionsspektren von Chinoxalin in 1,2-Propylenglycol (PG), Wasser (H₂O) und dem Mischsystem (PGW45) aufgenommen bei 170 K. Der grün unterlegte Bereich markiert den für die Bestimmung der Energieverschiebung verwendeten Teil des Spektrums. Rechts: Temperaturabhängigkeit der Emissionsspektren in 1,2-Propylenglycol 600 ms nach der Anregung (100 ms bei 178 K). Mit steigender Temperatur nimmt das Signal-Rausch-Verhältnis ab und die Breite der Spektren nimmt zu. Gleichzeitig ist eine deutliche Verschiebung des Emissionsspektrum zu größeren Wellenlängen zu beobachten.

Viele technologisch relevante, glasbildende Systeme gehören zur Klasse der binären Mischungen. Ihre Eigenschaften können durch Variation des Verhältnisses der beiden Komponenten maßgeschneidert werden. Die Untersuchung solcher Systeme ist insbesondere bei einem hohen T_g -Kontrast (hohe dynamische Asymmetrie) zwischen den beiden Komponenten interessant, da hier überraschende Effekte beobachtet werden. So wurden auch in Systemen, die makroskopisch vollständig mischbar sind, Relaxationen auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen und teilweise zwei getrennte Glasübergänge beobachtet [129–131]. Dies widerspricht der klassischen Ansicht, dass zwei Komponenten nur dann gut mischen, wenn das binäre System eine einzige Glasübergangstemperatur T_g aufweist [132].

In einer Kooperation zwischen den Teilprojekten TP3, TP4 und TP5 der Forschergruppe wurde ein Mischsystem aus 55 Gew.-% 1,2-Propylenglycol (C₃H₈O₂) und 45 Gew.-% schwerem Wasser (D₂O) (kurz PGW45) untersucht. Die gleiche Wassermischung wurde ebenfalls in der dielektrischen Spektroskopie sowie der Deuteronen-Kernspinresonanz (H²-NMR) vermessen. Für die Triplet-Solvatationsdynamik wurde der Probe zusätzlich der Farbstoff Chinoxalin (Konzentration $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol/mol) hinzugefügt. Da sowohl beide Komponenten der Mischung als auch der Farbstoff polar sind, ist von einer gleichförmigen Lösung des Farbstoffes in beiden Komponenten auszugehen. Dies wurde durch Vergleich der Phosphoreszenzspektren aus der Mischung mit den Spektren aus den beiden reinen Komponenten überprüft (siehe Abbildung 6.5). Die Temperatur der Proben betrug 170 K. Die Messung

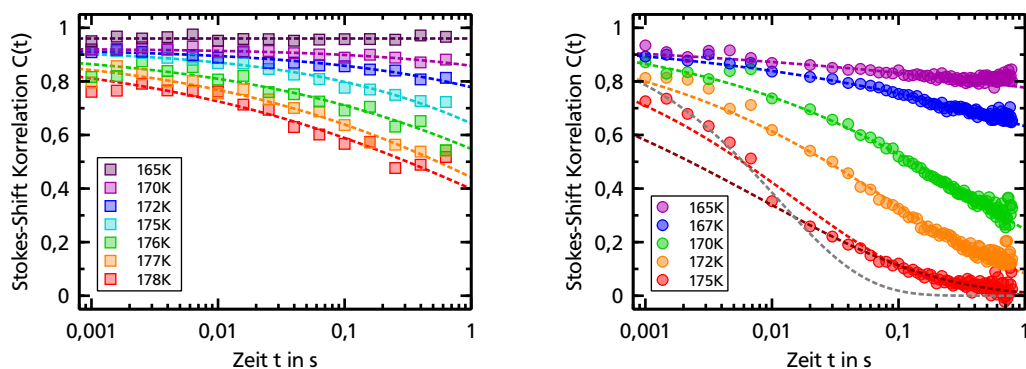


Abb. 6.6: Stokes-Shift Korrelationsfunktionen für 1,2-Propylenglycol (linker Graph) und das Mischsystem PGW45 (rechter Graph). Die gestrichelten Linien sind die an die Daten angepassten KWW-Kurven. Bei 175 K sind im Mischsystem zusätzlich zwei getrennte KWW-Kurven für den schnellen (1 ms bis 10 ms, graue Kurve, $\beta_{\text{KWW}} = 0,6$) und langsamen (20 ms bis 800 ms, braune Kurve, $\beta_{\text{KWW}} = 0,3$) Zerfall der Korrelationsfunktion angepasst worden.

in der Wasserprobe war somit zwangsläufig nur im kristallisierten Zustand möglich. Der Schwerpunkt des Emissionsspektrums in der Mischung liegt zwischen den Schwerpunkten der Emissionsspektren in den einzelnen Komponenten. Daher ist davon auszugehen, dass die gemessenen Daten die Dynamik des Gesamtsystems widerspiegeln und nicht komponentenselektiv sind. Allerdings ist nicht klar, ob die Solvationshüllen der einzelnen Farbstoffmoleküle aus beiden Komponenten bestehen, oder sich stattdessen zwei Klassen von Farbstoffmolekülen ausbilden, die jeweils vollständig von einer der beiden Komponenten umgeben sind.

Die Probe wurde mit 0,2 K/min gekühlt (um Kristallisation zu vermeiden) und das Phosphoreszenzlicht mit dem Gitter mit 600 Linien/mm spektral zerlegt. Bei der Aufnahme der Emissionsspektren wurde eine alternative Auslesesequenz der Kamera am Spektrographen verwendet. Für das Zeitintervall von 1 ms bis 10 ms wurde wie bei M-THF (siehe Abschnitt 6.1) verfahren und sechs Spektren über je 1800 Laserpulse akkumuliert. Für das Intervall von 10 ms bis 800 ms wurden pro Laserpuls 79 Spektren in Serie mit einem Zeitabstand von 10 ms und einer Belichtungszeit von 1 ms aufgenommen. Diese Serienaufnahme wurde für insgesamt 3600 Laserpulse wiederholt. Die Repetitionsrate des Lasers betrug auch hier 1 Hz. Somit konnte in vertretbarer Messzeit eine ausreichende Signalstärke der Spektren erreicht werden.

Die Korrelationsfunktionen $C(t)$ für das Mischsystem PGW45 sowie für reines 1,2-Propylenglycol sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Im direkten Vergleich zeigt sich eine deutliche Beschleunigung der Dynamik im Mischsystem. Durch das 1,2-Propylenglycol wird die Kristallisation des Wassers verhindert. Aufgrund der geringen Größe des H_2O -Moleküls hat es im flüssigen Zustand eine schnellere Relaxationsdynamik als der Alkohol. Daraus ergibt sich die

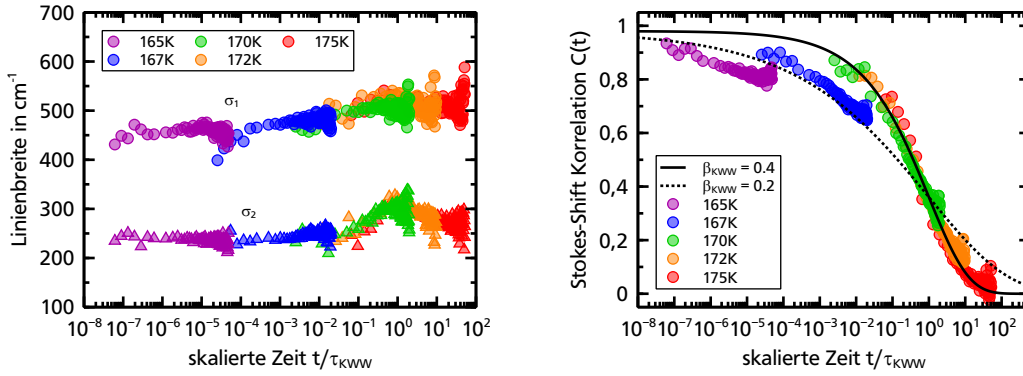


Abb. 6.7: Links: Linienbreitenparameter $\sigma_{1,2}$ aufgetragen über die skalierte Zeit $t/\tau_{\text{KWW}}(T)$. Es zeigt sich ein unterschiedliches Verhalten für die beiden Flanken des Emissionsmaximums. Rechts: Auftragung der Korrelationsfunktionen aus Abbildung 6.6 über die skalierte Zeit. Zur Verdeutlichung der Temperaturabhängigkeit von β_{KWW} sind zwei KWW-Kurven mit unterschiedlicher Streckung über die Daten gelegt worden.

Verkürzung der Relaxationszeiten im Mischsystem. Für 1,2-Propylenglycol konnten oberhalb von 178 K keine Daten aufgenommen werden, da aufgrund thermischer Entvölkerung des Triplett-Zustandes kein ausreichend hohes Phosphoreszenzsignal mehr detektiert werden konnte. Daher ist es nicht möglich verlässliche Korrelationszeiten für einen quantitativen Vergleich mit dem Mischsystem zu bestimmen. Die Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie weisen bei Temperaturen um 170 K auf eine Aufspaltung der Dynamik in zwei getrennte Relaxationsprozesse hin [133]. Jedoch kann dieses Verhalten in der Solvationsdynamik aufgrund der limitierten Zeitauflösung nicht eindeutig verifiziert werden. Allerdings zeigt sich bei der Auswertung, dass der Streckparameter β_{KWW} temperaturabhängig ist und im Temperaturintervall von 165 K bis 175 K stetig von 0,2 auf 0,4 zunimmt. Zudem lassen sich die Daten bei 175 K nur schlecht durch eine einzige KWW-Kurve beschreiben, da hier eine leichte Stufe in der Korrelationsfunktion beobachtet wird. Dies könnte ein Hinweis auf zwei getrennte Relaxationsprozesse sein.

Im Mischsystem wurde auch die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Emissionslinienbreite untersucht. Hierzu wurden zwei Gaußkurven mit unterschiedlichen Breiten $\sigma_{1,2}$ aber selbem Schwerpunkt $\bar{\nu}_c = 1/\lambda_c$ in cm^{-1} , Offset o und Amplitude A abschnittsweise an das asymmetrische Maximum der Phosphoreszenz angepasst:

$$f(\bar{\nu}) = \begin{cases} o + A \cdot \exp\left(-\frac{(\bar{\nu}-\bar{\nu}_c)^2}{2\sigma_1^2}\right), & \bar{\nu} < \bar{\nu}_c \\ o + A \cdot \exp\left(-\frac{(\bar{\nu}-\bar{\nu}_c)^2}{2\sigma_2^2}\right), & \bar{\nu} > \bar{\nu}_c \end{cases} \quad (6.1)$$

Die so ermittelten Werte für die inhomogene Linienbreite der Farbstoffemission sind in Abbildung 6.7 gegen die skalierte Zeit $t/\tau_{\text{KWW}}(T)$ aufgetragen. Dabei zeigt sich in den beiden Breitenparametern ein leicht unterschiedliches Verhalten. Auf der langwelligen Flanke ($\lambda > \lambda_c$) steigt die Linienbreite σ_1 mit steigender Temperatur stetig an und verharrt ab $t/\tau_{\text{KWW}} = 1$ auf einem Plateau. Auf der kurzwelligen Flanke ($\lambda < \lambda_c$) hingegen erreicht die Linienbreite σ_2 für $t/\tau_{\text{KWW}} = 1$ ihr Maximum und fällt anschließend wieder in etwa auf den Anfangswert bei $T = T_g$ ab. Dies könnte ein Hinweis auf eine Aufspaltung der Dynamik in zwei getrennte Relaxationsprozesse für die beiden Komponenten sein. Aufgrund des abnehmenden Signal-Rausch-Verhältnisses bei Erhöhung der Temperatur könnten jedoch auch thermische Effekte direkt im Farbstoff für die Änderung der Linienbreite verantwortlich sein.

Kapitel 7

Vergleich von Einzel- und Zwei-Photonen Anregung

Alle bisherigen Untersuchungen der Triplett-Solvatationsdynamik und der Farbstoffe wurden mit einem einzelnen Anregungslaser bei 355 nm bzw. 320 nm durchgeführt. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Experimente zur stimulierten Besetzung des Zielzustandes T_1 mittels eines zusätzlich zum Anregungslaser eingestrahlichten Laserpulses im Infraroten zusammengefasst.

7.1 320 nm + 940 nm

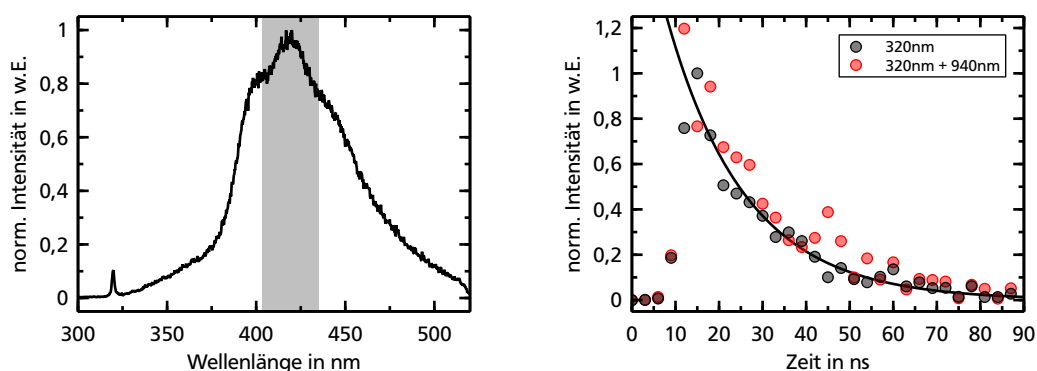


Abb. 7.1: Links: Fluoreszenzspektrum von Chinolin und Integrationsintervall für die Intensitätsmessung kurz nach der Anregung. Am linken Rand ist noch der UV-Puls bei 320 nm zu erkennen. Rechts: Für Einzel- (schwarz) Zwei-Photonen Anregung (rot) ermittelter Intensitätsabfall der Fluoreszenz. Die Daten wurden auf das Maximum bei reiner UV-Anregung (320 nm) normiert. Die durchgezogene Linie dient lediglich als Orientierungshilfe.

In einer ersten Messreihe wurde der in Kapitel 4 beschriebene regenerative Titan:Saphir-Verstärker bei 320 nm und 940 nm zur stimulierten Besetzung von T_1 verwendet. In Folge des stimulierten Besetzungstrfers aus dem oberen Pumpzustand S_1 in den Triplett-Zustand T_1

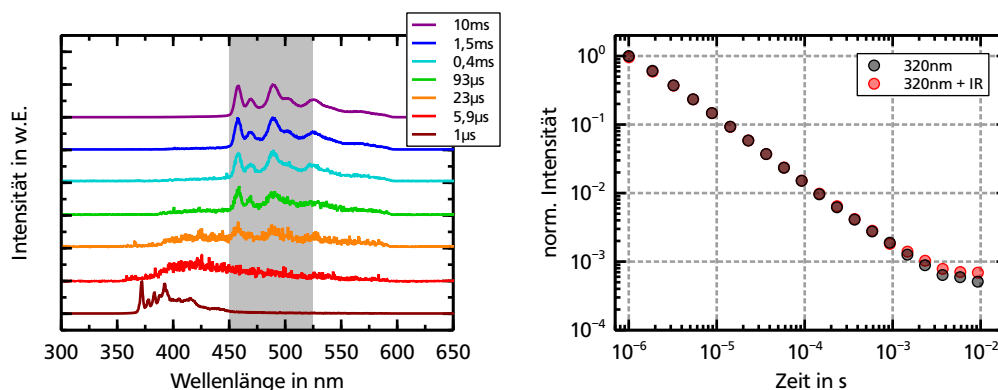


Abb. 7.2: Links: Normierte Phosphoreszenzspektren zu ausgewählten Zeiten nach der Farbstoffanregung. Bei 1 µs ist der in Kapitel 6.1 beschriebene Zwischenzustand T_2 zu erkennen. Es vergehen etwa 20 µs bis das aus mehreren Linien bestehende Phosphoreszenzspektrum des $T_1 \rightarrow S_0$ Übergangs zu erkennen ist. Die Spektren wurden für die Intensitätsmessung über den grau unterlegten Bereich integriert. Rechts: Intensitätsabfall der Phosphoreszenz bei Einzel- (schwarz) Zwei-Photonen Anregung (rot) nach Gewichtung mit der Belichtungszeit.

ist mit einer Reduzierung der Fluoreszenzintensität auf dem $S_1 \rightarrow S_0$ Übergang zu rechnen. Der Farbstoff Chinolin wurde in M-THF gelöst und auf 99 K gekühlt. Die Energie der beiden Laserpulse betrug ca. 0,7 mJ bei 320 nm und 1,5 mJ bei 940 nm. Beide Wellenlängen wurden gleichzeitig anti-kollinear in den Kryostaten eingestrahlt. Die Fluoreszenzspektren wurden mit dem Gitterspektrographen aufgenommen. Die Belichtungszeit der Kamera wurde auf 3 ns fest eingestellt und die Spektren über jeweils 240 Laserpulse akkumuliert. Aus den Spektren wurde durch Integration um das Maximum die zeitabhängige Fluoreszenzintensität bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Dabei zeigt sich im direkten Vergleich mit geblocktem 940 nm Puls im Rahmen der Streuung der Datenpunkte keine Abnahme der Fluoreszenzintensität.

Analog wurde die Phosphoreszenzintensität zeitaufgelöst gemessen. Die Belichtungszeit der Kamera am Spektrographen wurde anders als zuvor mit steigender Wartezeit erhöht ($\Delta t/t = 5\%$), um auch zu späten Zeiten genügend Signal zu detektieren. Bei der Auswertung wurden die Datenpunkte mit der Belichtungszeit gewichtet. Dies setzt voraus, dass die von der Kamera gemessenen Intensitäten oberhalb der Detektionsschwelle linear von der Belichtungszeit abhängen, was hier gegeben war. Als Referenz wurde die Messung mit geblocktem 940 nm Puls wiederholt. Die Phosphoreszenzspektren und die daraus gewonnenen Daten sind in Abbildung 7.2 gezeigt. Zwischen 1 µs und 1 ms nach der Farbstoffanregung ist keine Steigerung der Phosphoreszenzintensität zu erkennen. Erst nach 1 ms ist ein minimaler Unterschied zwischen Einzel- und Zwei-Photonen Anregung zu erkennen. Die Erhöhung der Phosphoreszenzintensität bei gleichzeitiger Einstrahlung von 320 nm und 940 nm ist jedoch so gering, dass sie auch durch die Schwankungen der Energie des UV-Pulses verursacht

werden kann. Somit kann eine Steigerung der Besetzungseffizienz des Triplett-Zustandes T_1 durch die Zwei-Photonen Anregung nicht eindeutig festgestellt werden.

7.2 320 nm + 1064 nm

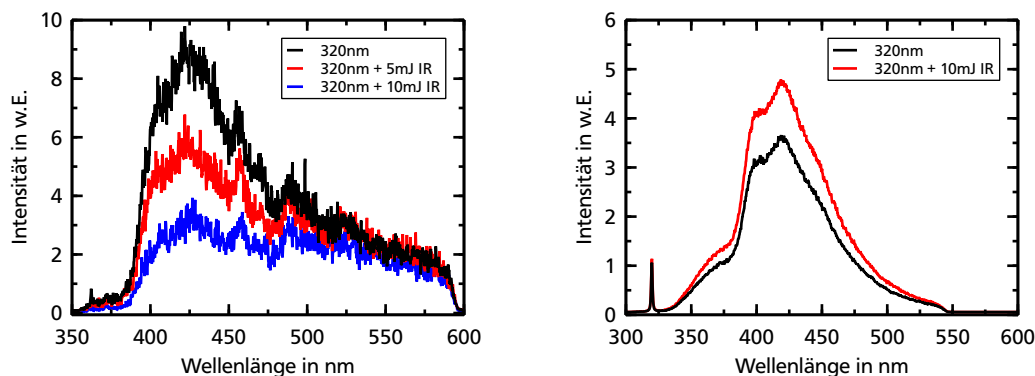


Abb. 7.3: Emissionsspektren von Chinolin in M-THF ($T = 99\text{ K}$) und gleichzeitiger Anregung mit 320 nm und 1064 nm. Links: Phosphoreszenzspektrum $10\text{ }\mu\text{s}$ nach der Anregung. Mit steigender Energie des Infrarot-Pulses nimmt die Phosphoreszenzintensität ab. Rechts: Fluoreszenzspektrum unmittelbar nach der Anregung. Durch den Infrarot-Laser wird die Fluoreszenz verstärkt, da Besetzung aus dem Triplett-System zurück in das Singlett-System transferiert wird.

Die Pulsenergie des regenerativen Verstärkers bei 940 nm ist auf ca. 2 mJ limitiert. Daher wurden die Experimente zur stimulierten Besetzung des Zustandes T_1 alternativ mit einem weiteren gepulsten Nd:YAG-Laser³⁵ bei 1064 nm wiederholt, welcher bis zu 800 mJ im Infraroten liefern kann. Da auch dieser Laser intern frequenzverdoppelt wird, befinden sich im 1064 nm Strahlengang noch kleine Anteile der zweiten Harmonischen bei 532 nm, welche jedoch keinen Einfluss auf die Messung haben. Der Synchronisationsausgang des IR-Lasers wurde als Triggerquelle für den Pumplaser des regenerativen Verstärkers genutzt. Über einen zwischengeschalteten Delaygenerator³⁶ und eine Photodiode wurden die beiden Laserpulse bei 320 nm und 1064 nm zeitlich überlagert. Der IR-Laser wurde auf einem separaten Tisch aufgebaut, anti-kollinear in den Kryostat eingestrahlt und mit dem UV-Puls des Verstärkers überlagert.

Bei der Betrachtung der Emissionsspektren von Chinolin in Abbildung 7.3 ist nun ein eindeutiger Effekt durch den IR-Laser auszumachen. Jedoch ist mit steigender Pulsenergie bei 1064 nm ein deutlicher Rückgang der Phosphoreszenzintensität zu beobachten. Umgekehrt nimmt die Fluoreszenzintensität zu. Der IR-Laser bewirkt also einen Besetzungstransfer vom

³⁵Spitlight 600, Innolas Laser GmbH

³⁶DG535, Stanford Research Systems Inc.

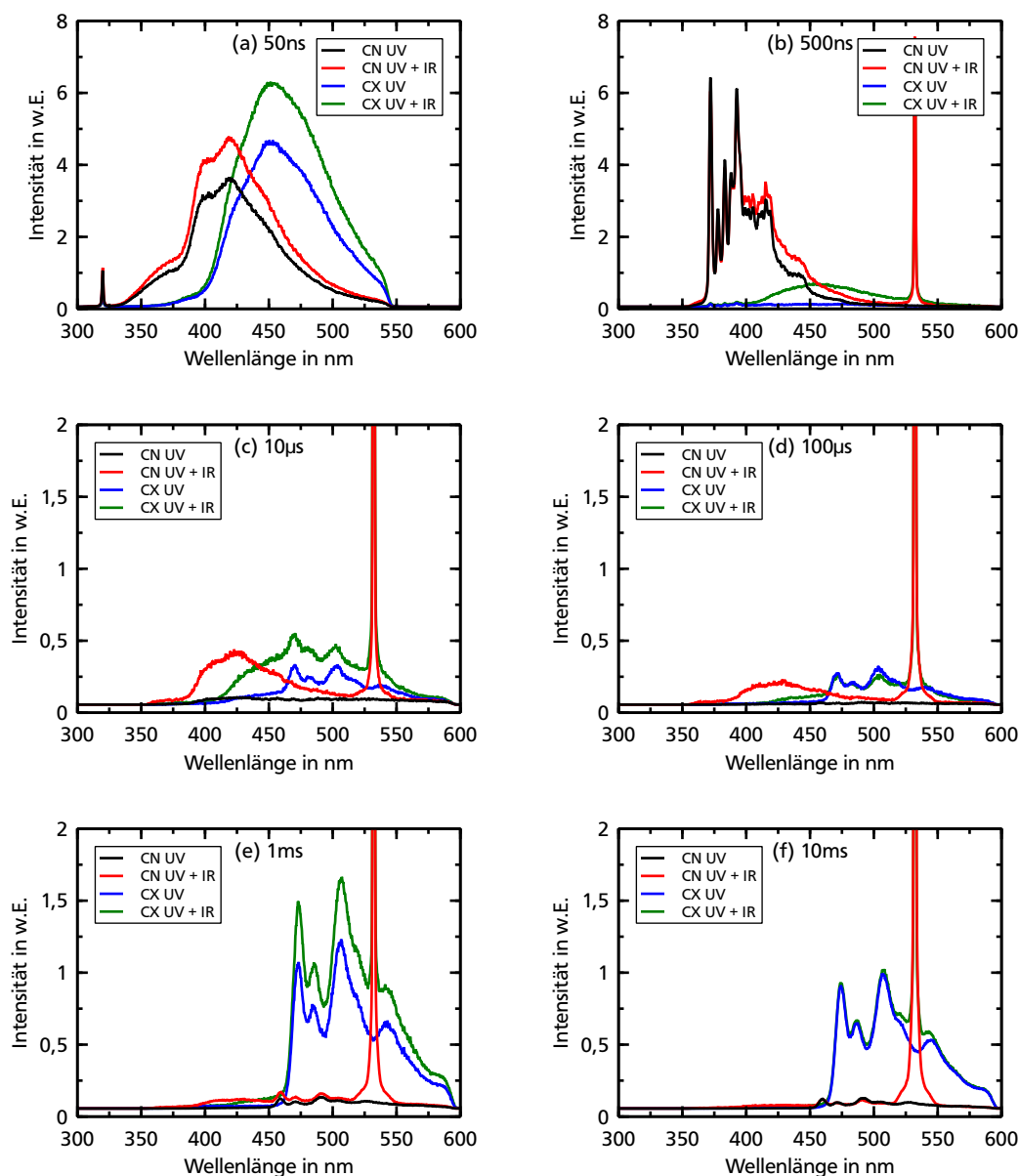


Abb. 7.4: Emissionsspektren der Farbstoffe Chinolin (CN) und Chinoxalin (CX) in M-THF ($T = 99\text{ K}$) bei unterschiedlicher Verzögerung des Infrarot-Pulses bei 1064 nm. Die Zeitangaben in den Graphen entsprechen dem zeitlichen Abstand zwischen der Anregung mit dem UV-Puls bei 320 nm und der Aufnahme der Spektren. Die Verzögerung zwischen UV- und IR-Puls beträgt (a) 50 ns, (b) 500 ns, (c) 10 μ s, (d) 100 μ s, (e) 1 ms, (f) 10 ms. In (b)–(f) ist die im IR-Puls enthaltenen Reststrahlung bei 532 nm zu erkennen.

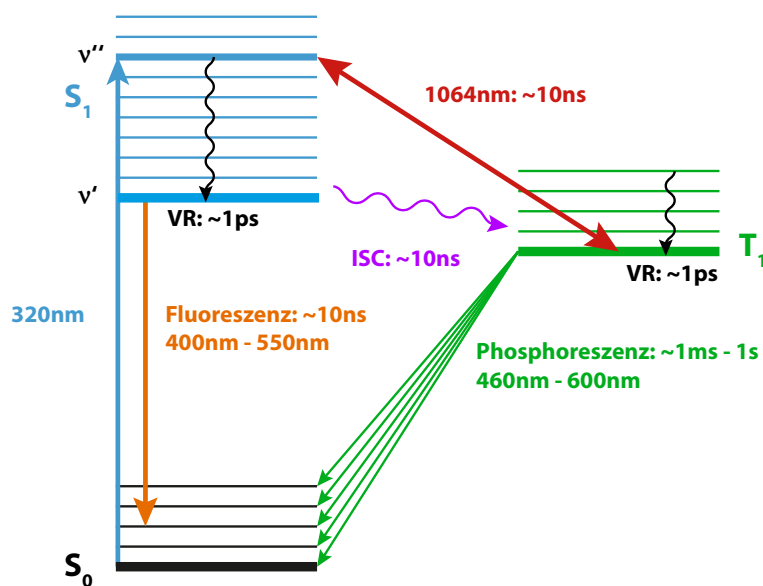


Abb. 7.5: Exemplarisches Niveauschema für die Farbstoffe Chinolin bzw. Chinoxalin. Lebensdauer und Wellenlängen für Fluoreszenz ($S_1 \rightarrow S_0$) und Phosphoreszenz ($T_1 \rightarrow S_1$) sind experimentell bestimmt. Die Relaxationsdauer mittels Intersystem-Crossing wurde aus der Lebensdauer der Fluoreszenz abgeschätzt. VR: vibronische Relaxation, ISC: „Intersystem-Crossing“, v'' und v' : Vibrationsniveaus in S_1 .

Triplet-Zustand zurück in das obere Pumpband S_1 , welches anschließend in den Grundzustand zerfällt. Um dies zu überprüfen, wurde der Infrarotpuls zeitverzögert in die Probe eingestrahlt. Sowohl in Chinolin als auch in Chinoxalin kann selbst nach Wartezeiten von einigen Millisekunden eine erneute Fluoreszenzemission erzeugt werden (siehe Abbildung 7.4). Die Kopplung zwischen den Zuständen S_1 und T_1 durch den zusätzlichen Infrarot-Laser geschieht nur in der Rückrichtung $T_1 \rightarrow S_1$. Der Grund hierfür liegt in der Kombination der unterschiedlichen Lebensdauer der beteiligten Bänder und der vibronischen Relaxation innerhalb der Energiebänder. Ein beispielhaftes Niveauschema für Chinolin oder Chinoxalin ist in Abbildung 7.5 dargestellt.

Bei der Anregung des Farbstoffes mit dem schmalbandigen UV-Laser wird gezielt ein einziges Vibrationsniveau v'' im Zustand S_1 besetzt. Durch vibronische Relaxationen wird innerhalb weniger Picosekunden das niedrigste Vibrationsniveau v' erreicht. Dies bewirkt eine starke Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz gegenüber der Anregungswellenlänge. Innerhalb der Lebensdauer des Fluoreszenzniveaus S_1 geht durch „Intersystem-Crossing“ ein Teil der Moleküle in den Triplet-Zustand T_1 über, welcher ebenfalls innerhalb einiger Picosekunden in sein niedrigstes Vibrationsniveau relaxiert. Der gleichzeitig zum UV-Puls eingestrahlte Infrarot-Laser ist von der Wellenlänge so gewählt, dass er die Besetzung zwischen v'' in S_1 und dem niedrigsten Vibrationszustand von T_1 umverteilt. Wegen der quasi instantanen Entvölkerung von v'' in S_1 ist jedoch innerhalb der Pulsdauer des Infrarot-Lasers (einige Na-

nosekunden) keine Besetzung mehr in ν'' vorhanden. Umgekehrt kann jedoch die Besetzung aus dem langlebigen Triplett-Zustand zurück in ν'' transferiert werden, wo sie instantan nach ν' relaxiert und als Fluoreszenz detektiert wird. Ein Transfer vom Vibrationsniveau ν' in den Triplett-Zustand ist nicht praktikabel, da aufgrund der geringen Energiedifferenz der beteiligten Zustände Laserwellenlängen zwischen 5 μm und 10 μm nötig sind, welche wiederum in Flüssigkeiten einer starken Absorption unterliegen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein von Grund auf neues Experiment zur Untersuchung der Triplett-Solvatationsdynamik in unterkühlten Flüssigkeiten aufgebaut. Diese Methode ist in der Lage, die molekulare Relaxationsdynamik ortsselektiv zu messen. Daher eignet sie sich besonders für die Charakterisierung von Proben in räumlich eingeschränkten Geometrien. Sie stellt eine wertvolle Ergänzung zu den klassischen Messverfahren wie der dielektrischen Spektroskopie oder der Kernspin-Resonanz dar, welche bereits am Institut für Festkörperphysik der TU Darmstadt etabliert sind.

Die Methode beruht auf der Abhängigkeit der Emissionswellenlänge eines Farbstoffmoleküls vom (elektronischen) Zustand seiner Umgebung. Mittels eines Laserpulses wird das Gleichgewicht zwischen einer flüssigen Probe und einem in ihr gelösten Farbstoff gestört. Der darauf folgende Relaxationsprozess der Flüssigkeitsmoleküle in der Nähe des Farbstoffes bewirkt eine zeitabhängige Verschiebung seiner Emissionswellenlänge, welche über optische Spektroskopie registriert werden kann. Beim Aufbau der Messanlage wurde ein besonderes Augenmerk auf das Lasersystem gerichtet, vor allem in Hinblick auf eine mögliche Weiterentwicklung der Methode.

Nach einer ersten Erprobungsphase mit einem rein kommerziellen Nd:YAG-Lasersystem bei 355 nm wurde mit der Entwicklung eines Systems zur gleichzeitigen Erzeugung von Pulsen im ultravioletten und infraroten Spektralbereich begonnen. Es basiert auf einem regenerativen Titan:Saphir-Verstärker. Dieser wird von zwei selbst entwickelten, schmalbandigen Diodenlasern mit zusätzlichem externen Resonator bei 940 nm bzw. 960 nm geseedet. Der Resonator des Verstärkers ist linear in Z-Form ausgelegt. Die Krümmungen der Resonatorspiegel sind so gewählt, dass nur die transversal-elektromagnetische Grundmode geführt werden kann. Dadurch besitzt der Ausgangsstrahl des Verstärkers ein sehr gutes, nahezu gaußförmiges räumliches Strahlprofil mit geringem Astigmatismus. Über eine im Resonator befindliche Pockelszelle werden Pulse aus der kontinuierlichen Seedstrahlung herausgeschnitten und in bis zu 50 Umläufen verstärkt. Der Titan:Saphir-Kristall im Verstärker wird über beide Endflächen bei 532 nm gepulst gepumpt. Die maximale Ausgangsenergie beträgt beim gewünschten Energieverhältnis der beiden Wellenlängen von 2:1 (960 nm zu 940 nm) insgesamt 8 mJ und es wurden Verstärkungsfaktoren von bis zu $8 \cdot 10^8$ erreicht. Auch dank einer neu entwickelten Justagestrategie ist die Verstärkung von Spontanemission mit mindesten -18 dB gut unterdrückt. Die Frequenzbandbreite der 6,4 ns kurzen Pulse wurde

experimentell bestimmt und ist fourier-limitiert. Mit maximal 280 ps liegen die Schwankungen des zeitlichen Abstandes der Pulse bei beiden Wellenlängen weit unterhalb der Pulsdauer. Somit können über eine Verzögerungsstrecke stabile und reproduzierbare Zeitabstände zwischen den beiden Pulsen eingestellt werden. Mit zwei nichtlinearen Kristallen wurde eine effiziente Frequenzverdreifung der 960 nm Pulse realisiert. Im Langzeitmittel konnten bis zu 0,7 mJ bei 320 nm generiert werden. Das Lasersystem weist eine hohe mechanische Stabilität auf und die Justageintervalle liegen im Bereich einiger Monate.

Die spektralen Eigenschaften von den drei häufig in der Triplet-Solvatationsdynamik verwendeten Farbstoffen Naphthalin, Chinolin und Chinoxalin wurden systematisch untersucht. Daraus konnten wichtige Schlussfolgerungen für die zukünftige Entwicklung des Experiments gewonnen werden. Ebenso wurde die Lebensdauer der verschiedenen Emissionsbänder mit dem neu entwickelten Verstärkersystem bestimmt.

Neben der Entwicklung des regenerativen Verstärkersystems wurden, teilweise in Kooperation mit weiteren Arbeitsgruppen vom Institut für Festkörperphysik, verschiedene glasbildende Systeme mit der Triplet-Solvatationsdynamik untersucht. Dabei konnte eine gute Übereinstimmung der Messergebnisse mit bereits veröffentlichten Arbeiten festgestellt werden. Anhand einer binären Wasser-Alkohol-Mischung wurde begonnen, komplexere Systeme mit teilweise eingeschränkter Geometrie zu untersuchen.

Nach Fertigstellung des erweiterten Lasersystems wurde erstmals versucht, durch gleichzeitige Anregung mit mehreren Wellenlängen die Transfereffizienz in den langlebigen Triplet-Zustand des Farbstoffes zu erhöhen und somit das mit der Methode beobachtbare Zeitfenster zu vergrößern. Mit der Kombination aus 320 nm und 940 nm konnte jedoch kein eindeutiger Effekt auf die beteiligten Zustände im Farbstoff beobachtet werden. Erst durch Umstellung auf einen weiteren Nd:YAG-Laser bei nun 1064 nm, welcher deutlich mehr Energie im Infraroten liefert, konnte ein Einfluss auf den Farbstoff festgestellt werden. Allerdings konnte nur eine Entvölkerung des Triplet-Zustandes beobachtet werden. Die Ursache hierfür liegt in Umverteilungsmechanismen innerhalb der Energiebänder des Farbstoffes, die eine resonante Anregung der Übergänge verhindern. Dennoch steht nun mit dem neu entwickelten Lasersystem eine flexible Strahlquelle für Pulse um 320 nm zur Verfügung. Dies ist gerade für Systeme in räumlicher Einschränkung von Vorteil, da hier mit sehr niedrigen Farbstoffkonzentrationen gearbeitet werden muss. Durch die im Vergleich zu 355 nm ca. sieben Mal höhere Absorption bei 320 nm kann der damit verbundene Signalverlust kompensiert werden. Die Messapparatur ist voll funktionsfähig und kann ohne Weiteres für die Untersuchung der Relaxationsdynamik nahe am Glasübergang genutzt werden. Durch die relativ hohe Zeitauflösung des Detektorsystems kann in begrenztem Umfang auch die Kurzzeitdynamik auf der Nanosekundenskala mittels Singlett-Solvatationsdynamik untersucht werden.

Ausblick

Für die kurz- und mittelfristige Entwicklung des Projektes sollen im Folgenden einige Vorschläge unterbreitet werden. Aufgrund der Erkenntnisse aus den gemessenen Absorptionsspektren der untersuchten Farbstoffe sollte das Anregungssystem um Wellenlängen < 320 nm erweitert

werden, um auch den nicht polaren Farbstoff Naphthalin für die Triplett-Solvatationsdynamik nutzen zu können. Der einfachste Ansatz hierfür ist eine weitere Frequenzverdopplung des Nd:YAG-Pumplasers zu 266 nm. Die hierzu benötigten Komponenten (BBO-Kristall, polarisierender Strahlteiler, Wellenlängenseparatoren für 266 nm/532 nm) sind bereits bestellt und sollten in Kürze die Erzeugung von Pulsen bei 266 nm mit 5 mJ bis 10 mJ Energie erlauben. Darüber hinaus kann mit der Untersuchung von verschiedenen Systemen in räumlicher Einschränkung, beispielsweise in porösen Vycor-Gläsern mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen, fortgefahren werden. Hier wird dann auch die erhöhte Farbstoffabsorption bei 320 nm bzw. 266 nm eine wichtige Rolle spielen. Für den Anfang sollte eine systematische Untersuchung von M-THF-Wasser-Mischungen durchgeführt werden. Die Grundlage hierfür wurde in dieser Arbeit bereits gelegt, sollte jedoch noch intensiver untersucht werden, da hier zusätzlich zu den veränderten dynamischen Eigenschaften auch spektrale Effekte beobachtet wurden.

Teil I

Anhang

Anhang A

Justage des regenerativen Verstärkers

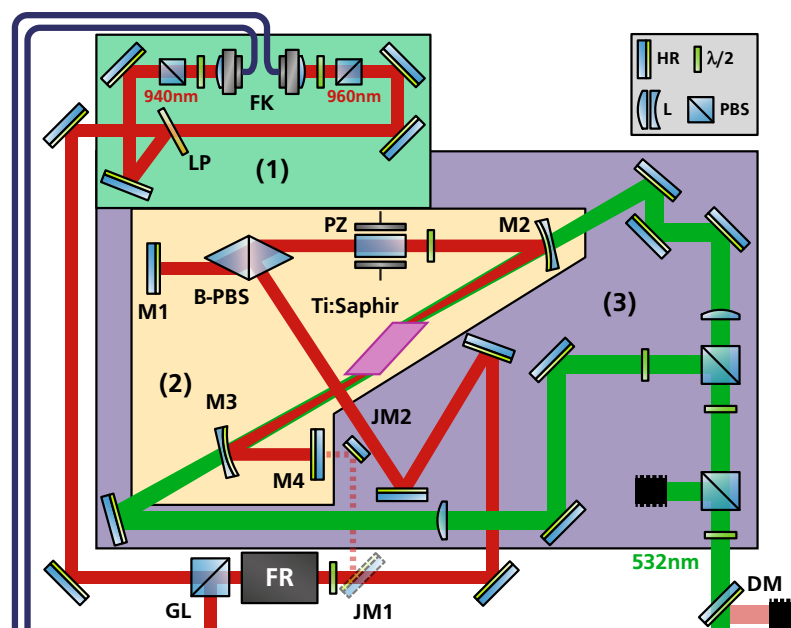


Abb. A.1: Ausschnitt des Verstärkeraufbaus. Der Justagespiegel JM1 kann über einen Klappmechanismus in den Seed-Strahlengang eingebracht werden. Der Seed-Strahl wird dann über den zweiten Justagespiegel JM2 über den Endspiegel M4 in den Resonator eingekoppelt. FK: Faserkollimator, LP: Langpassfilter, GL: Glan-Laser-Polarisator, FR: Faraday-Rotator, M1 bis M4: Resonatorspiegel, B-PBS: Brewster-Polarisator, PZ: Pockelszelle, JM: Justagespiegel, HR: Umlenkspiegel, L: Linse, PBS: pol. Strahlteiler, $\lambda/2$: Halbwellenplatte, DM: Dichroitischer Spiegel.

Die Justage des Verstärkers erfolgt bei ausgeschalteter Pockelszelle in zwei Schritten. Zunächst muss gewährleistet werden, dass die Resonatorspiegel, die Pockelszelle und der Brewster-Polarisator korrekt justiert sind. Hierzu kann über die Justagespiegel JM1 und JM2 die Seedstrahlung über den Endspiegel M4 in den Resonator eingekoppelt werden (siehe Abbildung A.1). Wird nun die Frequenz der Seedstrahlen verstimmt, kann analog zu einem Fabry-Pérot-Interferometer hinter dem Endspiegel M1 mit einer Photodiode ein periodisches Transmissionssignal detektiert werden. Dieses lässt sich über die Justage der Spiegel und

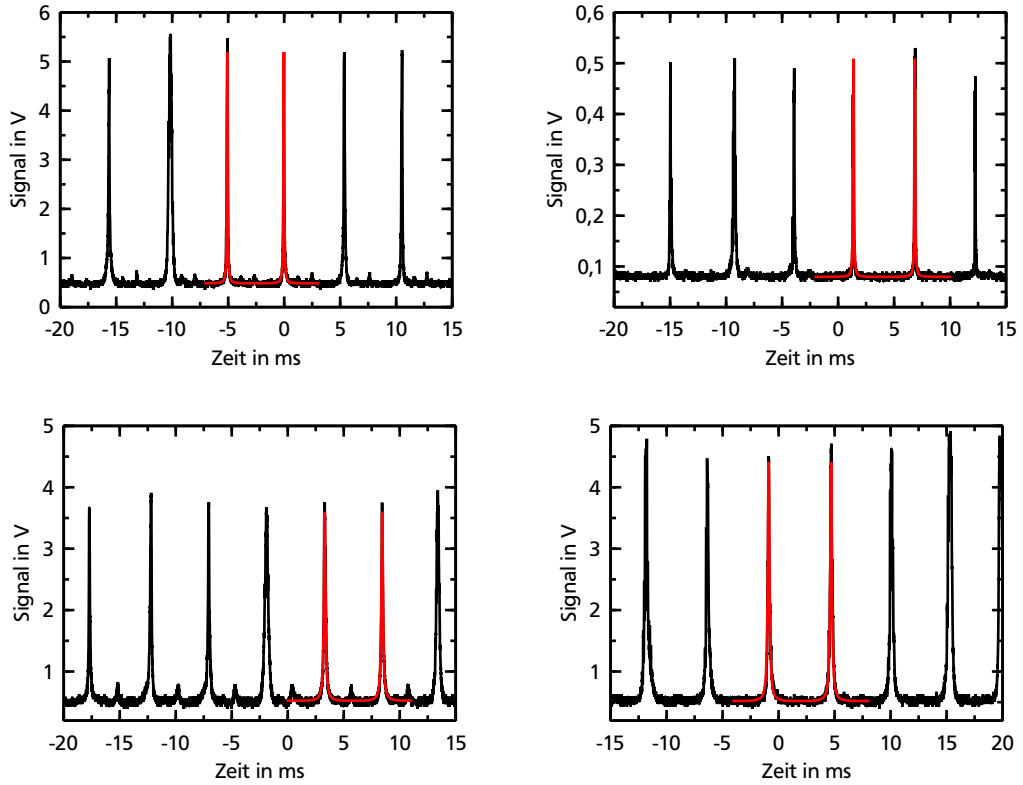


Abb. A.2: Transmissionssignale hinter dem Resonatorspiegel M1 für Resonator- und Seedjustage. In rot sind die Kurvenanpassungen der Airy-Formel (A.1) gezeigt. Oben links: Resonatorjustage bei 940 nm ($\mathcal{F} \approx 62$). Oben rechts: Resonatorjustage bei 960 nm, ($\mathcal{F} \approx 66$). Unten links: Seedjustage bei 940 nm ($\mathcal{F} \approx 30$). Unten rechts: Seedjustage bei 960 nm ($\mathcal{F} \approx 31$). Bei der Seedjustage limitieren die absichtlich erzeugten Verluste am Ti:Saphir-Kristall die maximal erreichbare Finesse. Die Nebenmoden bei 940 nm werden durch Beugung des etwas zu großen Strahls an der kleinen Apertur des Ti:Saphir-Kristalls hervorgerufen.

der weiteren Komponenten maximieren. Die Periode des Transmissionssignals entspricht dem freien Spektralbereich des Resonators. Abbildung A.2 zeigt das Transmissionsignal für beide Seedwellenlängen bei optimaler Resonatorjustage. Die so ermittelte Position der Resonatormode wird für die weiteren Justageschritte mit vier Irisblenden im Resonator markiert. Im zweiten Schritt muss nun der Seedstrahlengang möglichst genau mit der Resonatormode überlagert werden.

Nach der Justage des Resonators ist die Halbwellenplatte im Resonator so eingestellt, dass am Ti:Saphir-Kristall aufgrund des Brewster-Winkels kaum Reflexionsverluste auftreten. Der Resonator ist jedoch nicht geschlossen, da kein Licht auf den Endspiegel M1 treffen

kann. Wird nun die Polarisationsrichtung des Seedstrahls über die Halbwellenplatte verdreht, erfahren die senkrecht polarisierten Anteile (\odot) am Kristall große Verluste, während die parallelen Anteile (\uparrow) nicht verändert werden. Durch das geänderte Verhältnis der beiden Polarisationsanteile stimmt die Polarisationsrichtung des Seedstrahls nach zweimaligem Durchlaufen des Kristalls nicht mehr mit der ursprünglichen Polarisationsrichtung überein, wodurch auch nach nochmaligem Durchlaufen der Halbwellenplatte eine gemischte Polarisation vorliegt. Die senkrechten Anteile werden am Brewster-Polarisator wieder aus dem Resonator geleitet. Die parallelen Anteile erreichen jedoch den Endspiegel M1 und können somit wieder mit einer Photodiode detektiert werden. Somit kann auch der Seedstrahl mit Hilfe des Transmissionssignals hinter M1 optimiert werden, wenn die Seedlaser verstimmt werden. Da der Resonator keine höheren TEM-Moden zulässt, ist die Überlappung zwischen Seed und Resonatormode bei dieser Methode stets optimal und ein effizienter Verstärkerbetrieb wird möglich. Als Maßzahl für die Güte der Justage kann die sog. Finesse \mathcal{F} des Resonators für die beiden Strahlengänge bestimmt werden. Hierzu wird eine Airy-Formel [134] der Form

$$f(x) = o + a \cdot \frac{(1 - R)^2}{(1 - R)^2 + 4R \cdot \sin^2(\pi \cdot \frac{x - t_0}{\Delta t})} \quad (\text{A.1})$$

über die Parameter für Offset (o), Amplitude (a), effektive Spiegelreflektivität (R), zeitl. Position des ersten Transmissionspeaks (t_0) und zeitl. Abstand benachbarter Transmissionspeaks (Δt) an die Photodiodensignale angepasst. Aus dem Parameter R lässt sich nach

$$\mathcal{F} \approx \frac{\pi \cdot \sqrt{R}}{1 - R}, \text{ für } R > 0,5 \quad (\text{A.2})$$

die Finesse des Resonators bestimmen. Je höher \mathcal{F} , umso besser ist die Justage von Resonator und Seedeinkopplung.

Literaturverzeichnis

- [1] P. W. FENIMORE, H. FRAUENFELDER, B. H. MCMAHON und F. G. PARAK. Slaving: Solvent fluctuations dominate protein dynamics and functions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **99** (2002), 16047–16051.
- [2] W. DOSTER. The dynamical transition of proteins, concepts and misconceptions. *European Biophysics Journal* **37** (2008), 591–602.
- [3] D. LEYTHAEUSER, R. SCHAEFER und A. YÜKLER. Diffusion of light hydrocarbons through near-surface rocks. *Nature* **284** (1980), 522–525.
- [4] W. SPARREBOOM, A. van den BERG und J. C. T. EIJKEL. Transport in nanofluidic systems: a review of theory and applications. *New Journal of Physics* **12** (2010), 015004.
- [5] D. TORREGGIANI und G. BERTOLO. Osmotic pre-treatments in fruit processing: chemical, physical and structural effects. *Journal of Food Engineering* **49** (2001), 247–253.
- [6] R. WALLER. *Essayes of natural experiments made in the Academie del cimento, under the protection of the Most Serene Prince Leopold of Tuscany written in Italian by the secretary of that academy ; Englished by Richard Waller* (1684).
- [7] E. F. BURTON und W. F. OLIVER. The Crystal Structure of Ice at Low Temperatures. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **153** (1935), 166–172.
- [8] O. MISHIMA, L. D. CALVERT und E. WHALLEY. Melting ice I at 77K and 10kbar: a new method of making amorphous solids. *Nature* **310** (1984), 393–395.
- [9] O. MISHIMA und H. E. STANLEY. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature* **396** (1998), 329–335.
- [10] P. H. POOLE, F. SCIORTINO, U. ESSMANN und H. E. STANLEY. Phase behaviour of metastable water. *Nature* **360** (1992), 324–328.
- [11] L. XU, P. KUMAR, S. V. BULDYREV, S.-H. CHEN, P. H. POOLE, F. SCIORTINO und H. E. STANLEY. Relation between the Widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid-liquid phase transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **102** (2005), 16558–16562.
- [12] G. FRANZESE und H. E. STANLEY. The Widom line of supercooled water. *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (2007), 205126.

- [13] G. G. SIMEONI, T. BRYK, F. A. GORELLI, M. KRISCH, G. RUOCCO, M. SANTORO und T. SCOPIGNO. The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids. *Nature Physics* **6** (2010), 503–507.
- [14] D. LIU, Y. ZHANG, C.-C. CHEN, C.-Y. MOU, P. H. POOLE und S.-H. CHEN. Observation of the density minimum in deeply supercooled confined water. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **104** (2007), 9570–9574.
- [15] F. MALLAMACE, M. BROCCIO, C. CORSARO, A. FARAONE, D. MAJOLINO, V. VENUTI, L. LIU, C.-Y. MOU und S.-H. CHEN. Evidence of the existence of the low-density liquid phase in supercooled, confined water. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **104** (2007), 424–428.
- [16] C. ALBA-SIMIONESCO, G. DOSSEH, E. DUMONT, B. FRICK, B. GEIL, D. MORINEAU, V. TEBOUL und Y. XIA. Confinement of molecular liquids: Consequences on thermodynamic, static and dynamical properties of benzene and toluene. *The European Physical Journal E - Soft Matter* **12** (2003), 19–28.
- [17] S. A. LUSCEAC, C. KOPLIN, P. MEDICK, M. VOGEL, N. BRODIE-LINDER, C. LEQUELLEC, C. ALBA-SIMIONESCO und E. a. RÖSSLER. Type A versus Type B Glass Formers: NMR Relaxation in Bulk and Confining Geometry. *The Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004), 16601–16605.
- [18] R. PELSTER. Dielectric spectroscopy of confinement effects in polar materials. *Physical Review B* **59** (1999), 9214–9228.
- [19] M.-C. BELLISSENT-FUNEL, K. BRADLEY, S. CHEN, J. LAL und J. TEIXEIRA. Slow dynamics of water molecules in confined space. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **201** (1993), 277–285.
- [20] J. KÄRGER, R. VALIULLIN und S. VASENKOV. Molecular dynamics under confinement to one dimension: options of measurement and accessible information. *New Journal of Physics* **7** (2005), 15–15.
- [21] F. KREMER, A. HUWE, M. ARNDT, P. BEHRENS und W. SCHWIEGER. How many molecules form a liquid? *Journal of Physics: Condensed Matter* **11** (1999), A175–A188.
- [22] Y. MANIWA, H. KATAURA, M. ABE, A. UDAKA, S. SUZUKI, Y. ACHIBA, H. KIRA, K. MATSUDA, H. KADOWAKI und Y. OKABE. Ordered water inside carbon nanotubes: formation of pentagonal to octagonal ice-nanotubes. *Chemical Physics Letters* **401** (2005), 534–538.
- [23] L.-M. WANG, F. HE und R. RICHERT. Intramolecular Glass Transition and Liquid Dynamics in Soft Confinement. *Physical Review Letters* **92** (2004), 095701.
- [24] F. HE, L.-M. WANG und R. RICHERT. Dynamics of supercooled liquids in the vicinity of soft and hard interfaces. *Physical Review B* **71** (2005), 144205.
- [25] F. HE, L.-M. WANG und R. RICHERT. Confined viscous liquids: Interfacial versus finite size effects. *The European Physical Journal Special Topics* **141** (2007), 3–9.

-
- [26] R. ZORN, M. MAYOROVA, D. RICHTER und B. FRICK. Inelastic neutron scattering study of a glass-forming liquid in soft confinement. *Soft Matter* **4** (2008), 522–533.
- [27] M. ALCOUTLABI und G. B. MCKENNA. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *Journal of Physics: Condensed Matter* **17** (2005), R461–R524.
- [28] R. RICHERT. Triplet state solvation dynamics: Basics and applications. *The Journal of Chemical Physics* **113** (2000), 8404.
- [29] R. RICHERT und M. YANG. Surface Induced Glass Transition in a Confined Molecular Liquid. *The Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003), 895–898.
- [30] S. HUNKLINGER. *Festkörperphysik*. 4. Aufl. Studium. De Gruyter 2014.
- [31] J. R. MITCHELL. Rheology of gels. *Journal of Texture Studies* **7** (1976), 313–339.
- [32] D. TURNBULL und J. C. FISHER. Rate of Nucleation in Condensed Systems. *The Journal of Chemical Physics* **17** (1949), 71.
- [33] A. CAVAGNA. Supercooled liquids for pedestrians. *Physics Reports* **476** (2009), 51–124.
- [34] C. KITTEL. *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. Auflag. Oldenbourg 2006.
- [35] F. KREMER und A. SCHÖNHALS. *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer 2003.
- [36] P. G. DEBENEDETTI und F. H. STILLINGER. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature* **410** (2001), 259–267.
- [37] C. A. ANGELL. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science* **267** (1995), 1924–1935.
- [38] H. VOGEL. Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *Phys. Z* **22** (1921), 645–646.
- [39] G. S. FULCHER. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **8** (1925), 339–355.
- [40] G. TAMMANN und W. HESSE. The dependence of viscosity upon the temperature of supercooled liquids. *Z. Anorg. Allg. Chem* **156** (1926), 245–257.
- [41] V. N. NOVIKOV, Y. DING und a. P. SOKOLOV. Correlation of fragility of supercooled liquids with elastic properties of glasses. *Physical Review E* **71** (2005), 061501.
- [42] G. ADAM und J. H. GIBBS. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *The Journal of Chemical Physics* **43** (1965), 139.
- [43] C. ALBA, L. E. BUSSE, D. J. LIST und C. A. ANGELL. Thermodynamic aspects of the vitrification of toluene, and xylene isomers, and the fragility of liquid hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics* **92** (1990), 617.
- [44] W. KAUZMANN. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chemical Reviews* **43** (1948), 219–256.

- [45] G. B. MCKENNA. Confit III. Summary and perspectives on dynamics in confinement. *The European Physical Journal Special Topics* **141** (2007), 291–301.
- [46] T. BLOCHOWICZ, E. GOUIRAND, A. FRICKE, T. SPEHR, B. STÜHN und B. FRICK. Accelerated dynamics of supercooled glycerol in soft confinement. *Chemical Physics Letters* **475** (2009), 171–174.
- [47] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (Gold Book). International Union of Pure und Applied Chemistry 2005.
- [48] S. J. GRABOWSKI. *Hydrogen Bonding—New Insights* (2006).
- [49] B. J. BERNE und R. PECORA. *Dynamic light scattering : with applications to chemistry, biology and physics*. Repr. Dover 2000.
- [50] M. BÉE. *Quasielastic neutron scattering*. Adam Hilger 1988.
- [51] G. HÖHNE, W. HEMMINGER und H.-J. FLAMMERSHEIM. *Differential scanning calorimetry : with 19 tables*. 2., rev. a. Springer 2003.
- [52] L. D. LANDAU und E. M. LIFŠIC. *Lehrbuch der theoretischen Physik : 5 : Statistische Physik ; 1. 8., berich.* Akad.-Verl. 1987.
- [53] C. J. F. BÖTTCHER und P. BORDEWIJK. *Theory of electric polarization : 2. Dielectrics in time-dependent fields*. 2. ed. North-Holland 1978.
- [54] H. B. CALLEN und T. a. WELTON. Irreversibility and Generalized Noise. *Physical Review* **83** (1951), 34–40.
- [55] R. KUBO. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *Journal of the Physical Society of Japan* **12** (1957), 570–586.
- [56] H. FRÖHLICH. *Theory of dielectrics : dielectric constant and dielectric loss*. Repr. lith. *Monographs on the physics and chemistry of materials*. Clarendon Press 1950.
- [57] R. RICHERT und H. WAGNER. The dielectric modulus: relaxation versus retardation. *Solid State Ionics* **105** (1998), 167–173.
- [58] R. KOHLRAUSCH. Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche. *Annalen der Physik* **167** (1854), 179–214.
- [59] G. WILLIAMS und D. C. WATTS. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Transactions of the Faraday Society* **66** (1970), 80.
- [60] C. A. ANGELL, K. L. NGAI, G. B. MCKENNA, P. F. McMILLAN und S. W. MARTIN. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *Journal of Applied Physics* **88** (2000), 3113.
- [61] H. SILLESCU. Heterogeneity at the glass transition: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids* **243** (1999), 81–108.
- [62] M. D. EDIGER. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annual Review of Physical Chemistry* **51** (2000), 99–128.

-
- [63] R. RICHERT. Evidence for dynamic heterogeneity near T_g from the time-resolved inhomogeneous broadening of optical line shapes. *The Journal of Physical Chemistry B* **5647** (1997), 6323–6326.
- [64] M. D. EDIGER, C. A. ANGELL und S. R. NAGEL. Supercooled Liquids and Glasses. *The Journal of Physical Chemistry* **100** (1996), 13200–13212.
- [65] R. RICHERT. Solvation dynamics in supercooled liquids: The quinoxaline triplet state in 2-MTHF at the glass transition. *Chemical Physics Letters* **171** (1990), 222–228.
- [66] M. MARONCELLI und G. R. FLEMING. Picosecond solvation dynamics of coumarin 153: The importance of molecular aspects of solvation. *The Journal of Chemical Physics* **86** (1987), 6221.
- [67] V. NAGARAJAN, A. M. BREARLEY, T. J. KANG und P. F. BARBARA. Time-resolved spectroscopic measurements on microscopic solvation dynamics. *Journal of Medical Physics* **86** (1987), 3183–3196.
- [68] S. KINOSHITA und N. NISHI. Dynamics of fluorescence of a dye molecule in solution. *The Journal of Chemical Physics* **89** (1988), 6612.
- [69] M. MARONCELLI, J. MACINNIS und G. R. FLEMING. Polar Solvent Dynamics and Electron-Transfer Reactions. *Science* **243** (1989), 1674–1681.
- [70] R. RICHERT und A. WAGENER. Dipolar solvation as a signature of dielectric responses in supercooled liquids. *The Journal of Physical Chemistry* (1991), 10115–10123.
- [71] R. RICHERT. Molecular probing of dielectric relaxation in the glass-transition region. *Chemical Physics Letters* **199** (1992), 355–359.
- [72] R. RICHERT. Solvation energy of ions and dipoles in a finite number of solvent shells. *Journal of Physics: Condensed Matter* **8** (1996), 6185–6190.
- [73] C. REICHARDT. Solute-Solvent Interactions. In: *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 4. Ausgabe. WILEY-VCH Verlag 2011. Kap. 2, 7–64.
- [74] G. G. STOKES. On the Change of Refrangibility of Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **142** (1852), 463–562.
- [75] C. REICHARDT. Solvent Effects on the Absorption Spectra of Organic Compounds. In: *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 4. Ausgabe. WILEY-VCH Verlag 2011. Kap. 6, 359–508.
- [76] R. RICHERT und M. YANG. Solvation dynamics of molecular glass-forming liquids in confinement. *Journal of Physics: Condensed Matter* **15** (2003), S1041–S1050.
- [77] S. G. HADLEY. Direct determination of singlet-triplet intersystem crossing quantum yield. II. Quinoline, isoquinoline, and quinoxaline. *The Journal of Physical Chemistry* **76** (1971), 14–17.
- [78] H. WENDT und R. RICHERT. Purely Mechanical Solvation Dynamics in Supercooled Liquids: The $S_0 \leftarrow T_1$ (0-0) Transition of Naphthalene. *The Journal of Physical Chemistry A* **1** (1998), 5775–5781.

- [79] R. RICHERT und H. WAGNER. Polarization Response of a Dielectric Continuum to a Motion of Charge. *The Journal of Physical Chemistry* **99** (1995), 10948–10951.
- [80] L. ONSAGER. Electric Moments of Molecules in Liquids. *Journal of the American Chemical Society* **58** (1936), 1486–1493.
- [81] M. MARONCELLI und G. R. FLEMING. Comparison of time-resolved fluorescence Stokes shift measurements to a molecular theory of solvation dynamics. *The Journal of Chemical Physics* **89** (1988), 875.
- [82] I. RIPS, J. KLAFTER und J. JORTNER. Dynamics of ionic solvation. *The Journal of Chemical Physics* **88** (1988), 3246.
- [83] A. L. NICHOLS und D. F. CALEF. Polar solvent relaxation: The mean spherical approximation approach. *The Journal of Chemical Physics* **89** (1988), 3783.
- [84] M. S. WERTHEIM. Exact Solution of the Mean Spherical Model for Fluids of Hard Spheres with Permanent Electric Dipole Moments. *The Journal of Chemical Physics* **55** (1971), 4291.
- [85] R. F. LORING. Statistical mechanical calculation of inhomogeneously broadened absorption line shapes in solution. *The Journal of Physical Chemistry* **94** (1990), 513–515.
- [86] R. RICHERT und A. WAGENER. Spectroscopic line shapes in polar supercooled liquids. *The Journal of Physical Chemistry* **97** (1993), 3146–3150.
- [87] R. RICHERT, F. STICKEL, R. FEE und M. MARONCELLI. Solvation dynamics and the dielectric response in a glass-forming solvent: from picoseconds to seconds. *Chemical Physics Letters* **229** (1994), 302–308.
- [88] C. E. HAMILTON, J. L. KINSEY und R. W. FIELD. Stimulated Emission Pumping: New Methods in Spectroscopy and Molecular Dynamics. *Annual Review of Physical Chemistry* **37** (1986), 493–524.
- [89] D. J. EHRLICH, P. F. MOULTON und R. M. OSGOOD, JR. Ultraviolet solid-state Ce:YLF laser at 325 nm. *Optics Letters* **4** (1979), 184.
- [90] F. OKADA, S. TOGAWA, K. OHTA und S. KODA. Solid-state ultraviolet tunable laser: A Ce³⁺ doped LiYF₄ crystal. *Journal of Applied Physics* **75** (1994), 49.
- [91] N. SARUKURA, Z. LIU, Y. SEGAWA, K. EDAMATSU, Y. SUZUKI, T. ITOH, V. V. SEMASHKO, A. K. NAUMOV, S. L. KORABLEVA, R. Y. ABDULSABIROV und M. A. DUBINSKII. Ce³⁺:LuLiF₄ as a broadband ultraviolet amplification medium. *Optics Letters* **20** (1995), 294.
- [92] R. W. BOYD. *Nonlinear optics*. 3. ed. Acad. Press 2008.
- [93] E. MARASON. Laser dye DCM: CW, synchronously pumped, cavity pumped and single-frequency performance. *Optics Communications* **37** (1981), 56–58.
- [94] D. DEPENHEUER, J. KOHL-LANDGRAF, H. GLÄER und T. WALTHER. A pulsed laser system with large spectral coverage extended by non-linear frequency conversion. *Applied Physics B: Lasers and Optics* **97** (2009), 583–589.

-
- [95] J. EGGLESTON, L. DESHAZER und K. KANGAS. Characteristics and kinetics of laser-pumped Ti:Sapphire oscillators. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **24** (1988), 1009–1015.
- [96] C. TIAN, T. WALTHER, R. NICOLAESCU, X. J. PAN, Y. LIAO und E. S. FRY. Synchronous, dual-wavelength, injection-seeded amplification of 5-ns pulses in a flash-lamp-pumped Ti:Sapphire laser. *Optics letters* **24** (1999), 1496–8.
- [97] A. BERTZ. Resonante PEPICO- Spektroskopie an Hg als Basis für ein Bell-Experiment. Dissertation. TU Darmstadt, 2010.
- [98] H. K. EIGENMANN. Hochtemperaturchemie und Valenzzustände von Eisen und Titan in Al_2O_3 . Dissertation. TH Zürich, 1970.
- [99] P. F. MOULTON. Spectroscopic and laser characteristics of $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$. *Journal of the Optical Society of America B* **3** (1986), 125.
- [100] W. R. RAPOPORT und C. P. KHATTAK. Titanium sapphire laser characteristics. *Applied optics* **27** (1988), 2677–2684.
- [101] G. VAILLANCOURT, T. NORRIS und J. COE. Operation of a 1-kHz pulse-pumped Ti:Sapphire regenerative amplifier. *Optics letters* **15** (1990), 317–319.
- [102] T. B. NORRIS. Femtosecond pulse amplification at 250 kHz with a Ti:sapphire regenerative amplifier and application to continuum generation. *Optics Letters* **17** (1992), 1009.
- [103] J. SERES, A. MÜLLER, E. SERES, K. O’KEEFFE, M. LENNER, R. F. HERZOG, D. KAPLAN, C. SPIELMANN und F. KRAUSZ. Sub-10-fs, terawatt-scale Ti:sapphire laser system. *Optics letters* **28** (2003), 1832–1834.
- [104] S. A. DIDDAMS, D. J. JONES, J. YE, S. T. CUNDIFF, J. L. HALL, J. K. RANKA, R. S. WINDELER, R. HOLZWARTH, T. UDEM und T. W. HÄNSCH. Direct Link between Microwave and Optical Frequencies with a 300 THz Femtosecond Laser Comb. *Physical Review Letters* **84** (2000), 5102–5105.
- [105] G. A. RINES, H. H. ZENZIE, R. A. SCHWARZ, Y. ISYANOVA und P. F. MOULTON. Nonlinear conversion of Ti:sapphire laser wavelengths. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* **1** (1995), 50–57.
- [106] J. PINTO, L. ESTEROWITZ, G. ROSENBLATT, M. KOKTA und D. PERESSINI. Improved Ti:sapphire laser performance with new high figure of merit crystals. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **30** (1994), –4.
- [107] L. RICCI, M. WEIDEMÜLLER, T. ESSLINGER, A. HEMMERICH, C. ZIMMERMANN, V. VULETIC, W. KÖNIG und T. HÄNSCH. A compact grating-stabilized diode laser system for atomic physics. *Optics Communications* **117** (1995), 541–549.
- [108] T. FÜHRER, S. EULER und T. WALTHER. Model for tuning an external-cavity diode laser by polarization locking. *Journal of the Optical Society of America B* **28** (2011), 508.

- [109] T. FÜHRER. Anwendung eines neuartigen Verfahrens zur aktiven Regelung und Kontrolle von Wellenlänge und Linienbreite eines Diodenlasers mit externem Resonator. Dissertation. TU Darmstadt, 2012.
- [110] T. FÜHRER, D. STANG und T. WALTHER. Actively controlled tuning of an external cavity diode laser by polarization spectroscopy. *Optics express* **17** (2009), 4991–4996.
- [111] A. E. SIEGMAN. Laser Q-Switching. In: *Lasers*. University Science Books 1986. Kap. 26.
- [112] A. E. SIEGMAN. Laser amplitude modulation. In: *Lasers*. University Science Books 1986. Kap. 25.2.
- [113] A. E. SIEGMAN. Amplified spontaneous emission and mirrorless lasers. In: *Lasers*. University Science Books 1986. Kap. 13.8.
- [114] K. KATO. Temperature-tuned 90° phase-matching properties of LiB₃O₅. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **30** (1994), 2950–2952.
- [115] D. A. ROBERTS. Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: A plea for standardization of nomenclature and conventions. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **28** (1992), 2057–2074.
- [116] R. C. ECKARDT, H. MASUDA und R. L. BYER. Absolute and Relative Nonlinear Optical Coefficients of BBO and KTP Measured by Phase-Matched Second-Harmonic Generation. *Quantum electronics* **26** (1990), 922–933.
- [117] K. KATO. Second-harmonic generation to 2048 nm in beta-BaB₂O₄. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **22** (1986), 1013–1014.
- [118] D. ZHANG, Y. KONG und J. Y. ZHANG. Optical parametric properties of 532-nm-pumped beta-barium-borate near the infrared absorption edge. *Optics Communications* **184** (2000), 485–491.
- [119] W. ZHOU, K. MAN CHONG und H. GUO. Linewidth measurement of Littrow structure semiconductor laser with improved methods. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics* **372** (2008), 4327–4332.
- [120] L. RICHTER, H. MANDELBERG, M. KRUGER und P. MCGRATH. Linewidth determination from self-heterodyne measurements with subcoherence delay times. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **22** (1986), 2070–2074.
- [121] H. LUDVIGSEN und E. BØDTKER. New method for self-homodyne laser linewidth measurements with a short delay fiber. *Optics Communications* **110** (1994), 595–598.
- [122] J. EICHLER und H. J. EICHLER. Modenkopplung. In: *Laser*. 7. Auflage. Springer 2007. Kap. 17.4.
- [123] K. YAMAMOTO, T. TAKEMURA und H. BABA. Fluorescence and Dual Phosphorescence Spectra of Quinoxaline in Fluid Solution. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **51** (1978), 729–732.

-
- [124] D. A. MCQUARRIE und J. D. SIMON. Physical chemistry : a molecular approach. University Science Books 1997.
- [125] F. QI, T. EL GORESY, R. BÖHMER, A. DÖSS, G. DIEZEMANN, G. HINZE, H. SILLESCU, T. BLOCHOWICZ, C. GAINARU, E. RÖSSLER und H. ZIMMERMANN. Nuclear magnetic resonance and dielectric spectroscopy of a simple supercooled liquid: 2-methyl tetrahydrofuran. *The Journal of Chemical Physics* **118** (2003), 7431.
- [126] M. MIZUKAMI, H. FUJIMORI und M. OGUNI. Glass Transitions and the Responsible Molecular Motions in 2-Methyltetrahydrofuran. *Progress of Theoretical Physics Supplement* **126** (1997), 79–82.
- [127] R. RICHERT und C. A. ANGELL. Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy. *The Journal of Chemical Physics* **108** (1998), 9016.
- [128] H. WENDT und R. RICHERT. Heterogeneous relaxation patterns in supercooled liquids studied by solvation dynamics. *Physical Review E* **61** (2000), 1722–1728.
- [129] T. BLOCHOWICZ, C. KARLE, A. KUDLIK, P. MEDICK, I. ROGGATZ, M. VOGEL, C. TSCHIRWITZ, J. WOLBER, J. SENKER und E. RÖSSLER. Molecular Dynamics in Binary Organic Glass Formers. *The Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999), 4032–4044.
- [130] S. CERVENY, Á. ALEGRÍA und J. COLMENERO. Universal features of water dynamics in solutions of hydrophilic polymers, biopolymers, and small glass-forming materials. *Physical Review E* **77** (2008), 031803.
- [131] T. BLOCHOWICZ, S. SCHRAMM, S. LUSCEAC, M. VOGEL, B. STÜHN, P. GUTFREUND und B. FRICK. Signature of a Type-A Glass Transition and Intrinsic Confinement Effects in a Binary Glass-Forming System. *Physical Review Letters* **109** (2012), 035702.
- [132] L. A. UTRACKI. Polymer alloys and blends : thermodynamics and rheology. Hanser 1989.
- [134] E. HECHT. Mehrstrahlinterferenz. In: *Optik*. 4. Auflage. Oldenbourg 2005. Kap. 9.6.

Publikationen

Publikationen in internationalen, begutachteten Fachzeitschriften

D. SAUER, B. SCHUSTER, M. ROSENSTIHL, S. SCHNEIDER, V. TALLUTO, T. WALTHER, T. BLOCHOWICZ, B. STÜHN und M. VOGEL. Dynamics of water-alcohol mixtures: Insights from nuclear magnetic resonance, broadband dielectric spectroscopy, and triplet solvation dynamics. The Journal of chemical physics **140** (2014), 114503

Beiträge zu internationalen Tagungen*

V. TALLUTO, C. BÖHMER, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ. Triplet solvation dynamics in supercooled hydrogen bonding liquids in hard and soft confinements. In: 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems. 2013

Beiträge zu nationalen Tagungen*

V. TALLUTO, C. BÖHMER, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ. Triplett-Solvatationsdynamik an unterkühlten Flüssigkeiten in hartem und weichem Confinement. In: Verhandl. DPG (VI) 48, 3/CPP11.7. 2013

C. BÖHMER, V. TALLUTO, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ. Ein regenerativer Zweifarben-Ti:Sa Verstärker für ein Triplett-Solvatationsdynamik Experiment. In: Verhandl. DPG (VI) 48, 4/Q43.2. 2013

V. TALLUTO, C. BÖHMER, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ. Ein regenerativer Zweifarben-Ti:Sa Verstärker für ein Triplett-Solvatationsdynamik Experiment. In: Verhandl. DPG (VI) 49, 2/Q30.36. 2014

V. TALLUTO, L. MADER, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ. Ein regenerativer Zweifarben-Ti:Sa Verstärker für ein Triplett-Solvatationsdynamik Experiment. In: Verhandl. DPG (VI) 50, 4/Q30.7. 2015

L. MADER, V. TALLUTO, T. WALTHER und T. BLOCHOWICZ. Ein regenerativer Ti:Saphir Verstärker zur Erzeugung synchroner Pulse bei 940nm und 960nm. In: Verhandl. DPG (VI) 50, 4/Q31.72. 2015

* Vorträge bzw. Poster wurden vom jeweiligen Erstautor gehalten bzw. präsentiert.

Liste der betreuten Arbeiten

Bachelorarbeiten

N. STROBEL. Aufbau eines regenerativen Ti:Saphir-Verstärkers für zwei Wellenlängen weit ab vom Gain-Maximum. Bachelor Thesis. TU Darmstadt, 2013

P. STANIK. Charakterisierung eines regenerativen Titan:Saphir-Verstärkers für die Triplet-Solvatations-Dynamik. Bachelor Thesis. TU Darmstadt, 2013

J. SCHMITT. Aufbau eines regenerativen Ti:Saphir-Verstärkers zur Triplet-Solvatationsdynamik. Bachelor Thesis. TU Darmstadt, 2014

A. HERDT. Bestimmung der Dynamik von Dimethylsulfoxid-Wasser-Mischungen im Bereich des Glasüberganges mittels Triplet-Solvatationsdynamik und Dielektrischer Spektroskopie. Bachelor Thesis. TU Darmstadt, 2014

M. HOLZINGER. Triplet-Solvatationsdynamik in unterkühlten Flüssigkeiten. Bachelor Thesis. TU Darmstadt, 2014

Masterarbeiten

C. B. BÖHMER. Ein Ti:Sa Laser als Basis eines zwei-Farben Verstärkers für die Triplet-Solvatationsdynamik. Master Thesis. TU Darmstadt, 2013

L. MADER. Aufbau eines gepulsten Titan:Saphir Lasers bei 2000 nm. Master Thesis. TU Darmstadt, 2015

Lebenslauf

Persönliche Informationen

Geburtsdatum: 29.10.1985
Geburtsort: Frankfurt am Main

Ausbildung

1992 - 1996 Grundschole: Liebfrauenschule, Frankfurt am Main
1996 - 2004 Gymnasium: Musterschule, Frankfurt am Main
· Gesamtnote: 1,6
· Leistungskurse: Mathematik und Physik
2004 - 2005 Zivildienst: DRK Blutspendedienst, Frankfurt am Main
2005 - 2011 Studium: Physik, TU Darmstadt
10/2011 Master of Science in Physik
· Gesamtnote: sehr gut
· Betreuer: Prof. Dr. Walther

Wissenschaftliche Tätigkeiten

10/2010 - 10/2011 Masterarbeit: „Optimierung des ESFADOF-Pumpprozesses in einem Brillouin-LIDAR“
Institut für Angewandte Physik, TU Darmstadt
seit 11/2011 Wissenschaftlicher Mitarbeiter (Doktorand)
Institut für Angewandte Physik, TU Darmstadt

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Meinem Doktorvater **Prof. Dr. Thomas Walther** danke ich für das Angebot und die Möglichkeit, meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. Die Mischung aus großer experimenteller Freiheit und einem offenen Ohr bei Problemen jedweder Art während Ihrer Betreuung sind keine Selbstverständlichkeit. Im gleichen Atemzug möchte ich mich ebenfalls bei **Priv. Doz. Dr. Thomas Blochowicz** bedanken, der mich als zuverlässiger Kooperationspartner in allen Fragestellungen zum Gebiet der weichen Materie unterstützt hat und bei Problemen immer zur Verfügung stand.

Den Bewohnern von Raum 116, **Dr. Thorsten Führer** und **Benjamin Rein**, möchte ich für ihre großartige Unterstützung bei allen elektronischen und physikalischen Fragestellungen meinen Dank aussprechen. Auch die vielen netten Unterhaltungen bei einer heißen Tasse Espresso sollen hier nicht unerwähnt bleiben.

Meinem langjährigen Bürogefährten **Dr. Tobias Beck** danke ich für die gute Zeit, die vielen lustigen Gespräche und die Unterstützung im Labor.

Meinem ehemaligen Betreuer und Labornachbarn **Dr. Andreas Rudolf** danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit. Ich habe viel von dir gelernt.

Ebenso danke ich **David Rupp** für die gemeinsame Zeit im Labor 036. Danke für die vielen Spannpratzen, die ich mir im Laufe der Zeit von dir geborgt habe, wenn ich selbst mal wieder auf dem Trockenen saß.

Sabine Euler danke ich für die vielen guten Gespräche, den leckeren Kuchen und für das Erstellen und Erklären der LaTeX-Vorlage, auf der dieses Dokument aufgebaut ist.

Holger John danke ich für die Überlassung eines passenden Spiegels für mein Lasersystem, wodurch ich viel Zeit sparen konnte.

Till Mohr möchte ich für die freundliche Unterstützung bei den Messungen am FTIR-Spektrometer der AG Elsässer danken.

Dr. Mathias Sinther und **Karen Böhling** danke ich für die schnelle und tatkräftige Unterstützung bei allen organisatorischen und formalen Angelegenheiten rund um das gesamte Forschungsprojekt.

Ich danke **Herrn Weick** und allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt für die Anfertigung der vielen mechanischen Werkstücke und die ideenreiche Unterstützung bei der Lösung von mechanischen Problemen.

Ebenfalls danken möchte ich **Herrn Schmutzler** und **Herrn Baumann** für die Unterstützung in Bereich der EDV und der Elektrotechnik.

Frau Gabriele Jenny-Deußner danke ich für ihr Engagement bei der Beschaffung der Schlüssel für den Zugang zur Flüssigstickstoffanlage der AG Birkel.

Ich danke der gesamten **AG Laser und Quantenoptik** für die letzten fünf Jahre, für den vielen Spaß auf den zahlreichen Gruppenausflügen und DPG Tagungen, die kollegiale Zusammenarbeit über die Grenzen der einzelnen Projekte hinweg und die vielen netten Gespräche und Alibereien, die den Promotionsalltag versüßen. Ein Dankeschön geht auch an alle Bachelor- und Masterstudenten, die mich über die Jahre an meinem Projekt begleitet haben. Meinen Mitstreitern **Sabine Euler, Holger John, Benjamin Rein** und **David Rupp** wünsche ich viel Glück und Erfolg auf dem Weg zum Abschluss ihrer Promotion.

Meiner Freundin **Stephanie** möchte ich für ihren Rückhalt und ihren Zuspruch danken. Du gibst mir Kraft.

Meinen **Eltern** danke ich für ihre unendliche Unterstützung auch weit über meine Promotionszeit hinaus. Ohne euch hätte ich es nicht so weit geschafft. Herzlichen Dank für alles.